JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND 430.

1923

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H. LEIPZIG u. BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhalt des 430. Bandes.

	Seite
Speyer, Edmund, Studien in der Oxykodeinon-Reihe . . .	1
Steinkopf, Wilhelm, Wilhelm Bielenberg und Halvard Augestad-Jensen, Studien in der Thiophenreihe. XV. Über quecksilberhaltige Ringverbindungen und über Versuche zur Darstellung gemischter Thiophen-quecksilberverbindungen .	41
Steinkopf, Wilhelm, XVI. Beiträge zur Frage der Konstitution des Thiophens	78
Steinkopf, Wilhelm und Arthur Wolfram, Über die Reduktion von Carbonylgruppen mit Zinkamalgam, ein Beitrag zur Theorie der Reduktion	113
Krollpfeiffer, F., I. Spektrochemische Untersuchungen an mehrkernigen aromatischen Verbindungen in Lösungen . .	161
von Auwers, K. und F. Krollpfeiffer, II. Über spektrochemische Eigenart und Konstitution des Naphthalins, Anthracens, Phenanthrens und Fluorens	230
Willstätter, Richard und Adolf Pollinger, Über Peroxydase. (Dritte Abhandlung)	269

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Augestad-Jensen, H. siehe Steinkopf.
von Auwers, K. 230.
Bielenberg, W. siehe Steinkopf.
Krollpfeiffer, F. 161; siehe von Auwers.
Pollinger, A. siehe Willstätter.
Speyer, E. 1.
Steinkopf, W. 41, 78, 118.
Willstätter, R. 269.
Wolfram, A. siehe Steinkopf.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN DER CHEMIE.

430. Band.

Studien in der Oxykodeinon-Reihe;

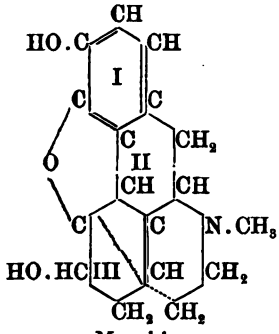
von *Edmund Speyer.*

(Nach Versuchen von *S. Selig* und *Martin Heil.*)

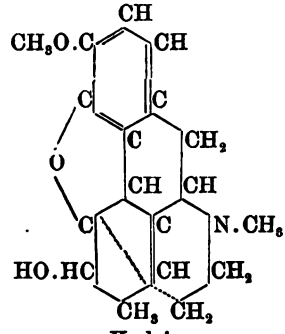
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Frankfurt-Main.]

(Eingegangen am 16. August 1922).

Die Arbeiten der letzten Jahrzehnte auf dem Gebiete des Morphins haben ergeben, daß das Opiumalkaloid Thebain von der Formel $C_{19}H_{21}NO_3$ in naher Beziehung zu dem Morphin bzw. seinem Methyläther, dem Kodein, steht. Für das Morphin und das Kodein wurden von Knorr folgende Formelbilder aufgestellt:



Morphin

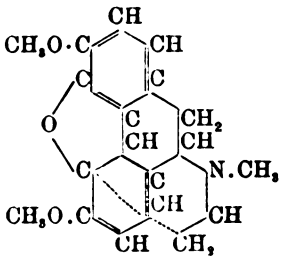


Kodein

Überträgt man diese Formelbilder auf das Thebain, so dürfte sich für dieses Alkaloid folgende Konstitution (auf Seite 2 oben) ergeben.

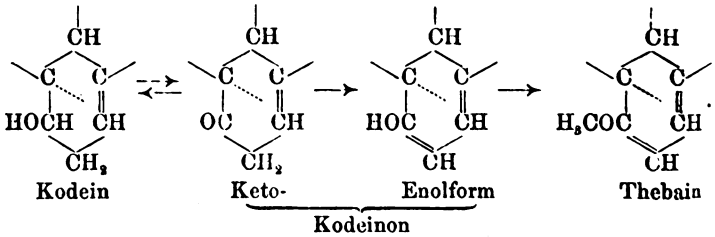
Wenn auch die Knorrsche Formel die meisten experimentellen Tatsachen in befriedigender Weise erklärt, so war es trotzdem wünschenswert, durch neues experimentelles Material festzustellen, inwieweit sich die er-

Digitized by Google



Thebain

haltenen Resultate mit dieser Thebainformel in Einklang bringen ließen. Den nahen Zusammenhang des Thebains mit dem Kodein bzw. dem Morphin haben Ach und Knorr[1]) durch das *Kodeinon*, ein Oxydationsprodukt des Kodeins, klargelegt. Dieses Kodeinon war aus dem Kodein durch Oxydation der sekundären Alkoholgruppe zur Ketogruppe entstanden. Das Kodeinon liefert beim Behandeln mit Säuren die gleichen Umsetzungsprodukte wie das Thebain, nämlich Morphothebain und Thebenin. Knorr betrachtete das Thebain als den Methyläther der Enolform des Kodeinons. Eine Stütze für diese Annahme erblickte Martin Freund[2]) wenige Jahre später in der Überführung des Thebains in das Bromkodeinon bzw. Kodeinon, während Knorr um die gleiche Zeit die Verseifung des Thebains zum Kodeinon bewerkstelligte. Die Beziehungen lassen sich durch folgende Formelbilder zum Ausdruck bringen, in denen nur der dabei beteiligte Ring III des Moleküls wiedergegeben ist:



Kodein — Keto- — Enolform — Thebain

Kodeinon

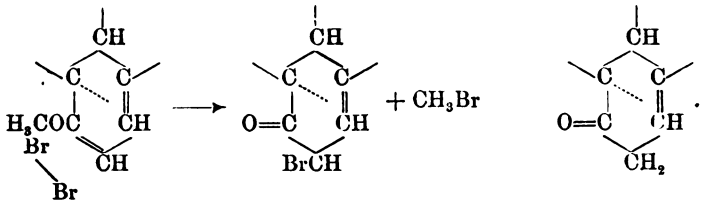
Im Jahre 1915 fanden Martin Freund und Ed-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3067 (1903).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 844 (1906).

Digitized by Google

mund Speyer[1]), daß bei der Behandlung des Thebains in saurer Lösung mit 30% Wasserstoffsuperoxyd ein Oxydationsprodukt entstand, das die Zusammensetzung $C_{18}H_{19}NO_4$ besaß. Die Methoxylbestimmung dieser Verbindung ergab, daß von den beiden im Thebain enthaltenen Methoxylgruppen die eine verseift worden war; mit Hydroxylaminchlorhydrat entstand ein gut krystallisiertes Oxim, wodurch die Anwesenheit einer Ketogruppe erkannt wurde. Da das in der Verbindung enthaltene Stickstoffatom tertiär gebunden war, so konnte man aus allen diesen Eigenschaften schließen, daß der erhaltene Körper eine dem Kodeinon ähnliche Zusammensetzung haben mußte. Die erhaltene Substanz unterschied sich in der Zusammensetzung von dem von Knorr aufgefundenen Kodeinon nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms. Freund und Speyer bezeichneten dieses Oxydationsprodukt des Thebains als Oxykodeinon.

Schon früher fand Freund[2]) daß beim Behandeln des Thebains mit Brom die Bildung von Bromkodeinon eintrat, das er durch Einwirkung von Eisen in verdünnter schwefelsaurer Lösung in das Kodeinon überführen konnte, ein Reaktionsvorgang, der in folgender Weise interpretiert wird:



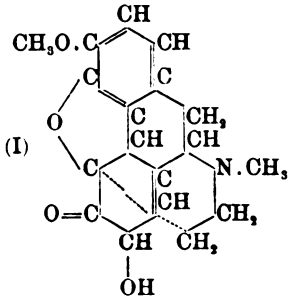
Thebain Bromkodeinon Kodeinon

Das Bromkodeinon setzte sich beim Kochen mit Hydroxylamin in das Oxim des Oxykodeinons um, wobei gleichzeitig das Brom gegen Hydroxyl ausgetauscht wurde. Damit war bewiesen, daß die Hydroxylgruppe des Oxykodeinons dieselbe Stelle einnimmt wie das

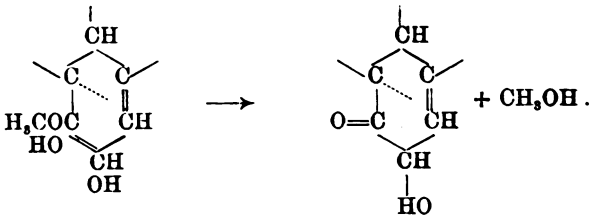
[1] Journ. prakt. Chem. **94**, 156 (1916).
[2] Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 844 (1906).

Digitized by Google

Brom im Bromkodeinon. **M. Freund und E. Speyer** stellten auf Grund dieser Tatsachen für das Oxykodeinon die Formel I auf:



Die Bildung des Oxykodeinons läßt sich in der Weise erklären, daß sich zuerst ein Molekül Wasserstoffsuperoxyd an das Thebain unter Lösung der einen Doppelbindung addiert und sich dann ein Molekül Methylalkohol abspaltet.



Das Oxykodeinon, welches in quantitativen Ausbeuten aus dem Thebain durch Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung entsteht, zeigt große Säurebeständigkeit im Vergleich zu dem Kodeinon, welches mit verdünnter Salzsäure in Thebenin, mit konzentrierter Salzsäure in Morphothebain verwandelt wird. Durch diese relative Säurebeständigkeit des Oxykodeinons wurden Freund und Speyer veranlaßt, verschiedene Reduktionsmittel in saurer Lösung auf diese Verbindung einwirken zu lassen. Je nach der Wahl des Reduktionsmittels wurden verschiedene Wasserstoffanlagerungsprodukte erhalten.

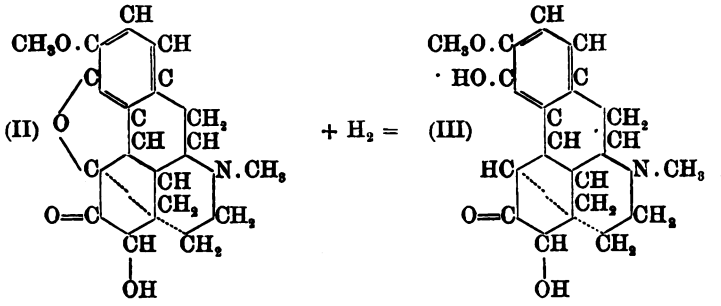
Schüttelte man das Oxykodeinon in Gegenwart von kolloidalen Metallen der Platingruppe mit Wasserstoff,

Digitized by Google

so wurden quantitativ 2 Atome Wasserstoff addiert unter Bildung einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4$.

Dieses neue Reduktionsprodukt war alkaliunlöslich und besaß noch die Eigenschaften einer Ketoverbindung; es reagierte mit Essigsäureanhydrid unter Bildung einer Mono-acetylverbindung, was für die Anwesenheit der im Molekül noch vorhandenen Hydroxylgruppe spricht. Demnach mußten die beiden aufgenommenen Wasserstoffatome an die im Ring III befindliche Kohlenstoffdoppelbindung getreten sein. Die so erhaltene Verbindung erhielt den Namen Dihydro-oxykodeinon, und Freund und Speyer schrieben ihr Konstitution II zu:

Durch weitere Reduktion des Dihydro-oxykodeinons mit Natriumamalgam gelang es Freund und Speyer, eine ketonartige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{18}H_{23}NO_4$ zu erhalten, welche sich in fixen Alkalien leicht löste und sich daraus mit Chlorammonium unverändert wieder abschied. Dieses Verhalten sprach für die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe, welche bei der Reduktion durch Anlagerung von 2 Wasserstoffatomen an die Sauerstoffbrücke unter Sprengung derselben entstanden war. Dieser Verbindung, welche dem Typus des Thebainons angehört, wurde die Bezeichnung *Dihydro-oxythebainon* beigelegt. Ihre Entstehung aus dem Dihydro-oxykodeinon erklärt sich durch die nachstehenden Formelbilder:

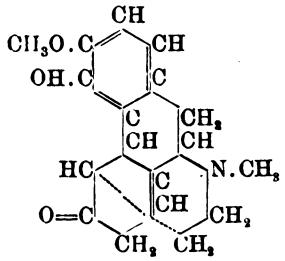


Dihydro-oxykodeinon — Dihydro-oxythebainon

Digitized by Google

M. Freund und E. Speyer konnten durch Erhitzen von Oxykodeinon mit Stannochlorid und konzentrierter Salzsäure unter Druck ein weiteres Reduktionsprodukt von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4$ in Form seines Chlorhydrats fassen. Der erhaltene Körper war mit dem Dihydro-oxykodeinon isomer, besaß aber im Gegensatz zu diesem saure Eigenschaften, wie aus der Löslichkeit in fixen Alkalien hervorging. Dieses Verhalten ließ den Schluß zu, daß die im Oxykodeinon angenommene Sauerstoffbrücke unter Bildung eines Phenolhydroxyls gesprengt worden sei. Die Methoxylbestimmung dieser Verbindung ergab die Anwesenheit einer Methoxylgruppe und die Bildung eines Oxims das Vorhandensein einer Ketogruppe im Molekül. Es ist daher anzunehmen, daß diese Verbindung mit dem von Pschorr[1]) durch Reduktion des Thebains mit Zinnchlorür und Salzsäure erhaltenen Thebainon in sehr naher Beziehung steht. Da dem Thebainon Formel IV zugeschrieben worden ist,

(IV)



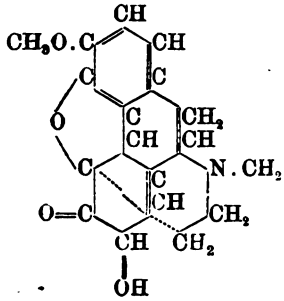
Thebainon

haben Freund und Speyer dem von ihnen dargestellten Reduktionsprodukt die Bezeichnung Oxythebainon beigelegt und den Reaktionsvorgang durch folgende (S. 7) Formelbilder interpretiert:

Schließlich gelang es den beiden Autoren, durch Erhitzen des Oxykodeinons mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung ein weiteres Reduktionsprodukt zu isolieren,

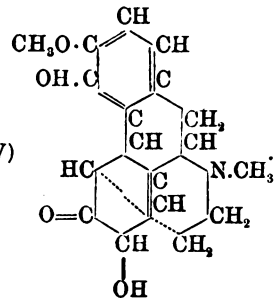
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3163 (1905).

Digitized by Google



Oxykodeinon

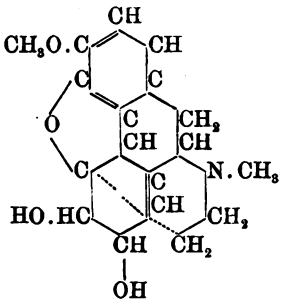
$+ H_2 =$ (V)



Oxythebainon

dessen Analysenwerte auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4$ stimmten. Diese Verbindung, welche um 1 Mol. Wasserstoff reicher als die Ausgangssubstanz war, erwies sich in fixen Alkalien unlöslich und lieferte, mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt, kein Oxim. Diese Tatsachen ließen den Schluß zu, daß in dem Oxykodeinon-molekül nur die Ketogruppe reduziert worden war. Diese Verbindung, für welche die Bezeichnung 7-Oxykodein vorgeschlagen wurde, besitzt folgende Konstitution VI:

(VI)



Bei der Nachprüfung der Darstellungsmethoden des 7-Oxykodeins und des Oxythebainons haben wir die Erfahrung gemacht, daß die Bildung dieser beiden Verdungen sich niemals glatt vollzog. Neben ganz geringen Ausbeuten entstanden in der Hauptsache stets schmierige Produkte, aus welchen keine krystallinischen Verbindungen mehr isoliert werden konnten.

Digitized by Google

Wir haben zunächst, um die Ursache der schlechten Ausbeuten bei der Bildung des 7-Oxykodeins aus dem Oxykodeinon zu ermitteln, die Reduktionsbedingungen geändert, indem wir an Stelle von Zinbstaub den reaktionsfähigeren verkupferten Zinkstaub und anstatt der Essigsäure starke Ameisensäure verwendeten. Die Reduktion vollzog sich in der Kälte; das Ende derselben war in dem Farbenumschlag der anfangs braun gefärbten Lösung in Hellgelb zu erkennen. Da Freund und Speyer in ihrer Vorschrift angeben, daß das bei der Reduktion entstehende 7-Oxykodein sich durch ein gut krystallisierendes Bromhydrat auszeichnet, so war es unsere Absicht, aus der ameisensauren Lösung nach dem Filtrieren des Zinkstaubs durch Versetzen mit Bromkalium das 7-Oxykodein als Bromhydrat zu isolieren. Schon nach kurzer Zeit trat die Abscheidung einer krystallinischen Verbindung ein, die sich aber nach eingehender Untersuchung als ein Bromzinkdoppelsalz einer Base erwies. Nach dem Abfiltrieren desselben wurde das ameisensaure Filtrat mit Ammoniak versetzt, wobei das gesuchte 7-Oxykodein vom Zersetzungsp. 294—295° in einer Ausbeute von etwa 35 Proz. abgeschieden wurde, das nach dem Umkrystallisieren alle Eigenschaften des von Freund und Speyer angegebenen 7-Oxykodeins besaß.

Beim Versetzen des Bromzinkdoppelsalzes mit Ammoniak ließ sich eine zweite Base in einer Ausbeute von etwa 30 Proz. isolieren, deren Analysenwerte auf die Bruttoformel $C_{18}H_{23}NO_4$ stimmten (Schmelzp. 234°). Die Base lieferte gut krystallisierende Salze, von denen das *Bromhydrat* $C_{18}H_{23}NO_4.HBr$ (Zersetzungsp. 252—253°) und das *Jodhydrat* $C_{18}H_{23}NO_4.HJ$ (Schmelzp. 255°) näher untersucht wurden.

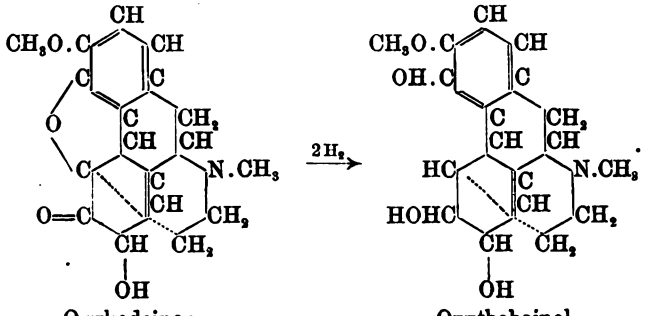
Die Methoxylbestimmung der Base ergab das Vorhandensein einer OCH_3-Gruppe. Beim Behandeln mit Phenylhydrazin und Hydroxylaminchlorhydrat konnte in keinem Falle eine Ketogruppe nachgewiesen werden. Es muß somit eine Reduktion derselben zur sekundären

Digitized by Google

Alkoholgruppe stattgefunden haben. Merkwürdigerweise blieb auch die Bildung eines Jodmethylates aus; es wurde vielmehr stets das Jodhydrat der Ausgangsbase erhalten. Die Verbindung zeigte in wäßriger Natronlauge nur geringe Löslichkeit, dagegen löste sie sich leicht in alkoholischer Natronlauge und schied sich auf Zusatz von Chlorammonium unverändert wieder ab. Dieses Verhalten dürfte ein Beweis für den Phenolcharakter der Base sein. Als weiterer Nachweis für die Anwesenheit einer Phenolhydroxylgruppe wurde ein *Mono-benzoylester* von der Zusammentetzung $C_{18}H_{22}NO_3.O.CO.C_6H_5$ (Zersetzungsp. 257°) hergestellt.

Schüttelte man die Base in natronalkalischer Lösung mit Dimethylsulfat, so trat Auflösung derselben ein. Beim Versetzen mit Jodkalium krystallisierte ein Methyläther-jodmethylat von der Formel $C_{19}H_{25}NO_4.CH_3J$ (Zersetzungsp. 233°) aus, wodurch nicht nur der Phenolcharakter, sondern gleichzeitig die tertiäre Natur des Stickstoffs erkannt wurde. Auf Grund dieser Tatsachen dürfte die von uns neu erhaltene Base in der Weise entstanden sein, daß die im Oxykodeinon befindliche Sauerstoffbrücke unter Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff unter Bildung einer phenolischen Hydroxylgruppe gesprengt worden ist, während die im Oxykodeinon befindliche Ketogruppe gleichzeitig zur sekundären Alkoholgruppe reduziert wurde, was durch folgende Formelbilder zum Ausdruck kommt:

(VII)



Oxykodeinon Oxythebainol

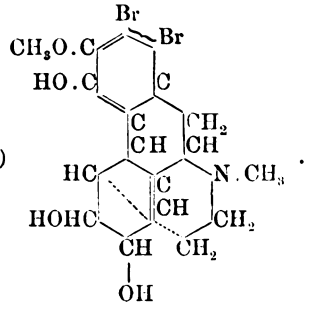
Digitized by Google

Da diese Verbindung in sehr naher verwandtschaftlicher Beziehung zu dem von Pschorr[1]) durch Reduktion des Thebainons erhaltenen Thebainol steht und sich von diesem nur durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidet, möchten wir ihr die Bezeichnung *Oxythebainol* beilegen.

Das gleiche Oxythebainol bildete sich auch, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, bei der elektrolytischen Reduktion einer schwefelsauren Lösung von Oxykodeinon an präparierten Bleielektroden.

Das Oxythebainol liefert mit Bromeisessiglösung ein Perbromid, das beim Zerlegen mit schwefliger Säure ein Mono-bromoxythebainol ergab, und aus welchem durch Reduktion das Brom gegen Wasserstoff unter Bildung der Ausgangssubstanz ausgetauscht wurde. Es ist daher anzunehmen, daß das Brom in den Benzolkern des Moleküls getreten ist. Hierbei kann nur die Stellung 1 oder 2 in Frage kommen. Welche dieser beiden Stellungen besonders bevorzugt ist, läßt sich noch nicht entscheiden. Dem Monobrom-oxythebainol dürfte vielleicht die Konstitutionsformel VIII zukommen.

(VIII)



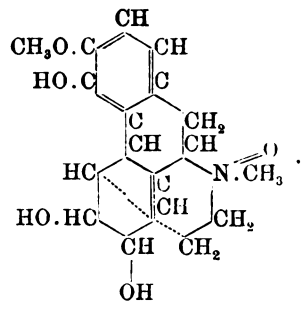
In analoger Weise, wie Freund und Speyer[2]) beim Morphin, Kodein und Thebain durch Einwirkung von 30 Proz. Wasserstoffsuperoxyd auf diese Alkaloide zu Körpern vom Typus der Aminoxyde gelangten, haben

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 3167 (1905).
[2]) Journ. prakt. Chem. 94, 142 (1916).

Digitized by Google

wir das Oxythebainol durch Behandeln mit 30 Proz. Wasserstoffsuperoxyd in ein Aminoxyd übergeführt. Das erhaltene Oxythebainol-N-oxyd besaß die empirische Formel $C_{18}H_{23}O_4.N = O$ (Schmelzp. 237°) und zeigte alle Eigenschaften der Aminoxyde. Mit schwefliger Säure behandelt, wurde das am Stickstoff befindliche Sauerstoffatom abgespalten unter Bildung der Ausgangssubstanz. Dem Oxythebainol-N-oxyd kommt Konstitution [IX] zu:

(IX)

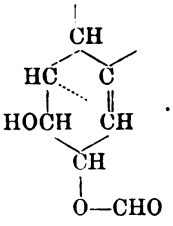


Als wir das Oxykodeinon in ameisensaurer Lösung mit verkupfertem Zinkstaub reduzierten, beobachteten wir neben der gleichzeitig erfolgten Bildung von 7-Oxykodein und von Oxythebainol das Entstehen einer kleinen Menge einer Verbindung, welche im Gegensatz zum 7-Oxykodein und zum Oxythebainol in Chloroform schwer löslich war und durch diese Eigenschaft von ihren Begleitern isoliert werden konnte. Die Analyse dieser Verbindung, welche basischen Charakter besitzt und durch ein gut krystallisierendes Jodhydrat ausgezeichnet ist, ergab die Summenformel $C_{19}H_{23}NO_5$ (Schmelzp. 227°).

Die Analysenzahlen sowohl der Verbindung selbst als auch des Jodhydrats deuten auf einen Mono-Ameisensäureester des Oxythebainols hin. Da aber dieser Ester in fixem Alkali löslich ist und sich auf Zusatz von Chlorammonium wieder unverändert abscheidet, kann die Esterbildung nur an einer der beiden sekundären Alkoholgruppen erfolgt sein. Leider waren die Ausbeuten an diesem Ester so gering, daß sie nicht einmal gestat-

Digitized by Google

teten, eine Verseifung desselben vorzunehmen. Über die Konstitution dieser Verbindung lassen sich nur Vermutungen äußern. Der Umstand aber, daß die Verbindung in fixem Alkali löslich ist, deutet immerhin darauf hin, daß die Esterifizierung nicht am phenolischen Hydroxyl erfolgt ist. Die einfachste Annahme ist somit, dem Oxythebainol-ameisensäureester die nachstehende abgekürzte Formel zuzuschreiben:

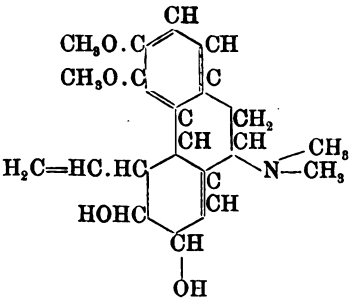


Da die Bildung des vorher beschriebenen Oxythebainol-methyläther-jodmethylates quantitativ sich vollzog, wurde die Verbindung dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Erhitzt man das Jodmethylat mit starker wäßriger Alkalilauge, so entsteht der *des*-N-Methyl-oxythebainolmethyläther von der Zusammensetzung

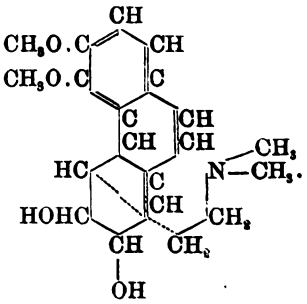
$$C_{19}H_{24}NO_4CH_3 \text{ (Schmelzp. 195—197°).}$$

Da derselbe in Alkali unlöslich ist, so kann man ohne weiteres annehmen, daß eine Verseifung des Methyläthers durch das starke Alkali nicht stattgefunden hat. Für die Konstitution desselben käme eine der beiden Formeln X oder XI in Betracht.

(X)



(XI)



Digitized by Google

Der *des* N-Methyl-oxythebainol-methyläther ist durch die Bildung eines gut krystallisierenden Jodhydrats von der Zusammensetzung

$C_{20}H_{27}NO_4.HJ$ (Schmelzp. 255°)

ausgezeichnet.

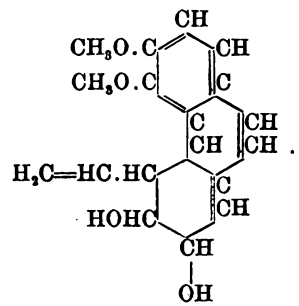
Die *des*-Base addiert in der Wärme ein weiteres Molekül Jodmethyl und geht in das *des*-N-Methyl-oxythebainol-methyläther-jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{27}NO_4.CH_3J$ (Schmelzp. 239—240°) über, in dem unter Zugrundelegung der oben angeführten Formelbilder eines der beiden entsprechenden quartären Ammoniumjodide anzunehmen ist.

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des *des*-N-Methyl-oxythebainol-methyläther-jodmethylates mit Silberoxyd entstand ein Methylhydroxyd, dessen wäßrige Lösung beim Erhitzen mit Kali eine reichliche Trimethylaminabspaltung unter Bildung einer stickstoffreien Verbindung von der Zusammensetzung

$C_{18}H_{20}O_4$ (Schmelzp. 188—190°)

ergab. Wenn man berücksichtigt, daß die stickstofffreie Substanz in Alkali unlöslich ist, so dürfte sie vielleicht folgende Konstitution XII besitzen:

(XII)



Durch Erhitzen des Oxykodeinons mit Stannochlorid und konz. Salzsäure unter Druck haben Freund und Speyer, wie schon erwähnt, ein weiteres in fixem Alkali lösliches Reduktionsprodukt in Form seines Chlorhydrates von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4.HCl$

Digitized by Google

(Schmelzp. 280° unscharf) in sehr schlechten Ausbeuten isolieren können. Das Chlorhydrat schied beim Versetzen mit Ammoniak die freie Base in Flocken ab, die aber keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Für diese Verbindung haben Freund und Speyer die Konstitutionsformel V (S. 7) aufgestellt und dafür den Namen Oxythebainon in Vorschlag gebracht.

Da Freund und Speyer infolge der schlechten Ausbeuten an eine weitere Untersuchung des Oxythebainons nicht herantreten konnten, haben wir die seitherigen Versuchsbedingungen zur Darstellung dieses Körpers modifiziert. Während die genannten Autoren unter Druck arbeiteten, fanden wir, daß die Ausbeuten wesentlich besser wurden, wenn man den Druck vermeidet. Es gelang uns, auf diese Weise durch längeres Kochen einer salzsauren Lösung des Oxykodeinons mit Stannochlorid die Ausbeuten zu erhöhen und die freie Base von der Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ (Zersetzungsp. 104 bis 106°) in krystallisiertem Zustand zu erhalten.

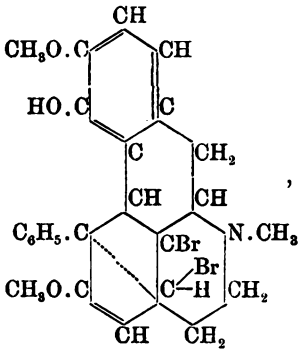
Versuche, das Oxythebainon mit Zink und Salzsäure oder elektrolytisch zu reduzieren, führten zu keinem Resultat.

Dagegen gelang es, beim Behandeln des Oxythebainons mit Brom-Chloroformlösung ein Oxythebainondibromid zu erhalten, dessen Analysenwerte auf die Formel $C_{18}H_{21}NO_4Br_2$ (Zersetzungsp. 258°) stimmten. Um die Stellung der beiden Bromatome im Molekül festzulegen, haben wir Versuche unternommen, sowohl durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessiglösung als auch mit Natrium in alkoholischer Lösung das Brom gegen Wasserstoff auszutauschen. Alle diese Versuche führten nicht zum Ziel. Als wir das Oxythebainon-dibromid in essigsaurer Lösung der Palladium-Wasserstoffkatalyse unterwarfen, trat die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff ein. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes zeigte sich, daß die Bildung von Dihydro-oxythebainon erfolgt war, das sowohl durch sein in absolutem Alkohol schwer lösliches Chlorhydrat als auch durch sein Oxim

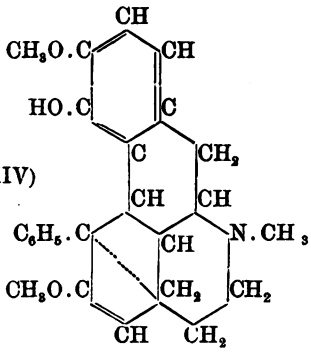
Digitized by Google

sich mit dem von Freund und Speyer aus Dihydro-oxykodeinon durch Reduktion mit Natriumamalgam dargestellten Dihydro-oxythebainon identisch erwies. Danach dürfte die Aufnahme von 1 Mol. Brom an der von Knorr in Stellung 8—14 angenommenen Doppelbindung erfolgt sein, ein Reaktionsvorgang, wie ihn in analoger Weise Freund und Speyer[1]) bei der Bromierung des Phenyl-dihydrothebains wahrgenommen haben. Da die beiden Autoren für das Dibrom-phenyl-tetrahydrothebain die Konstitutionsformel XIII,

(XIII)



(XIV)



für das Phenyl-tetrahydro-thebain die Formel XIV angenommen haben, so dürfte für das von uns hergestellte Dibrom-dihydro-oxythebainon (Oxythebainon-dibromid) Formel XV, für das daraus durch Reduktion mit Palladiumwasserstoff entstandene Dihydro-oxythebainon Formel XVI in Betracht kommen.

Eine Bestätigung für diese Annahme kann man darin erblicken, daß es uns gelang, das Oxythebainon (Formel V) durch Palladium-Wasserstoffkatalyse direkt in Dihydro-oxythebainon (XVI) überzuführen.

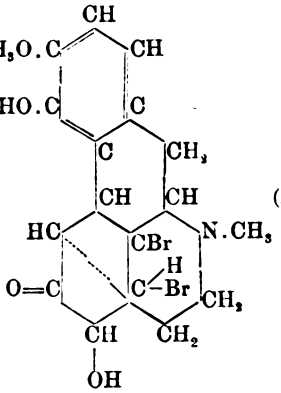
Zwecks näherer Charakterisierung des Oxythebainons haben wir das Jodmethylat desselben von der Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_4.CH_3J$ (Schmelzp. 245°) hergestellt und damit die tertiäre Natur des Stickstoffs nachgewiesen.

Zum Nachweis des phenolischen Hydroxyls im Oxy-

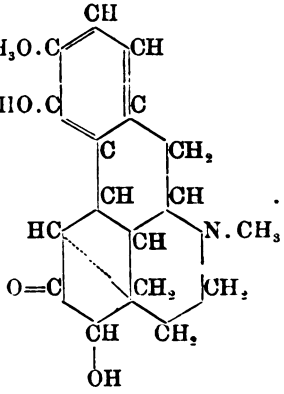
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 49, 1296 (1916).

Digitized by Google

(XV)



(XVI)



thebainon gelang es, durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid ein in Natronlauge unlösliches Mono-Acetyl-oxythebainon von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}NO_5$ (Schmelzp. 197°) zu erhalten. Dieses Mono-Acetyl-oxythebainon reagierte mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims, dessen Analysenwerte auf die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_5$ (Schmelzp. 216—218°) stimmten.

Beim Behandeln des Mono-Acetyl-oxythebainons mit Jodmethyl in der Bombe auf 100° entstand ein gut krystallisierendes Jodmethylat von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}NO_5.CH_3J$ (Zersetzungsp. 212—213°).

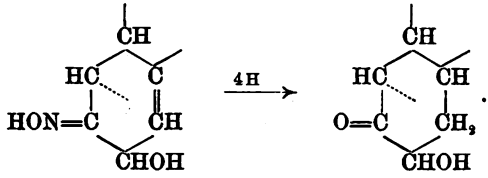
Versuche, dieses Jodmethylat nach Hofmann abzubauen, mißlangen. Es bildete sich wohl auf Zusatz von Alkali in der Hitze eine ölige *des*-Base, die aber weder krystallisierte noch krystallisierte Salze lieferte.

Es bestand nun die Absicht, zur weiteren Beweisführung der Konstitution des Oxythebainols das nunmehr in reinem Zustande erhaltene Oxythebainon in dieses überzuführen. Dazu war lediglich erforderlich, die im Oxythebainon befindliche Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe zu reduzieren. Es erwies sich aber, daß alle zur Anwendung gelangten Reduktionsmittel nicht zum gewünschten Ziele führten.

Infolgedessen wurden Versuche unternommen, das Oxythebainon über sein Oxim zum Amin zu reduzieren,

Digitized by Google

um dieses dann durch Diazotieren und Verkochen in den sekundären Alkohol zu verwandeln. Aber diese Versuche scheiterten an der außerordentlichen Beständigkeit des Oxythebainonoxims reduzierenden Agenzien gegenüber. Dagegen konnten wir bei Anwendung der Wasserstoff-katalyse auf Oxythebainon-oxim die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff konstatieren. Diese Wasserstoffaufnahme könnte ihre Erklärung darin finden, daß die Oximgruppe zum Amin reduziert worden wäre. Bei der Aufarbeitung ergab sich jedoch die Tatsache, daß eine Reduktion des Oxims zum Amin nicht stattgefunden hatte, sondern daß unter Ammoniakabspaltung die Bildung von Dihydrooxythebainon erfolgt war. Diesen merkwürdigen Vorgang kann man nur in der Weise interpretieren, daß von den beiden aufgenommenen Mol. Wasserstoff das eine Mol. die von Knorr in Stellung 8—14 angenommene Doppelbindung abgesättigt und das zweite Mol. Wasserstoff unter Abspaltung von Ammoniak das Keton zurückgebildet hat, ein Vorgang, der sich durch folgendes Schema veranschaulichen läßt:



Vielleicht verläuft die Reaktion über ein primär gebildetes Ketimin.

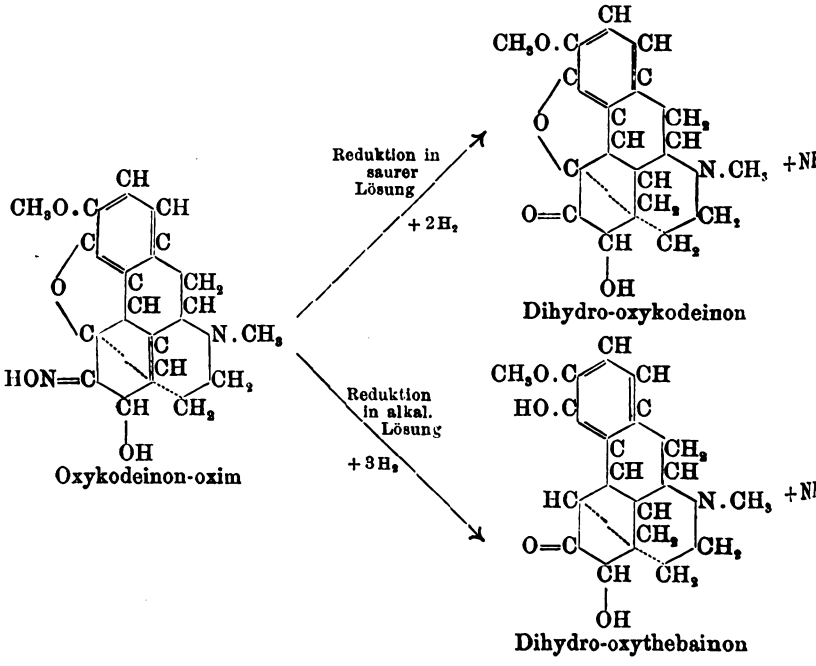
Es war nunmehr von Interesse, festzustellen, ob diese Reaktion auch auf andere Ketone Anwendung finden könnte.

Wir zogen daher das von Freund und Speyer dargestellte Oxykodeinon in den Bereich unserer Untersuchungen und konstatierten, daß das Oxim desselben, in saurer Lösung der Palladium-Wasserstoffkatalyse unterworfen, ebenfalls 2 Mol. Wasserstoff aufnahm. Bei der Aufarbeitung dieser Lösung wurde festgestellt,

Digitized by Google

daß auch hier Ammoniakabspaltung erfolgt war, und daß die Bildung von Dihydrooxykodeinon stattgefunden hatte.

Als wir das Oxykodeinonoxim anstatt in saurer Lösung in alkalischer Lösung mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle reduzierten, trat sogar eine Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff ein. Auch hier ließ sich die Abspaltung von Ammoniak deutlich nachweisen, während das Reaktionsprodukt aus Dihydro-oxythebainon bestand. Die Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff an das Oxim des Oxykodeinons läßt sich nur in der Weise erklären, daß ein Mol. Wasserstoff zur Abspaltung von Ammoniak, ein zweites Mol. zur Absättigung der aliphatischen Doppelbindung im Ring III und das dritte Mol. Wasserstoff zur Sprengung der Sauerstoffbrücke unter Bildung eines phenolischen Hydroxyls gebraucht worden war, ein Vorgang, der durch folgende Formelbilder veranschaulicht werden kann:



Digitized by Google

Merkwürdigerweise scheiterten alle Versuche, das Oxim des Dihydro-oxykodeinons — also jener Verbindung, bei welcher die aliphatische Doppelbindung in Stellung 8—14 bereits abgesättigt ist — mit Palladium-Wasserstoff zu reduzieren. Es konnte in keinem Falle eine Wasserstoffabsorption beobachtet werden.

Diese Tatsache gibt Veranlassung zu der Annahme, daß die Ammoniakabspaltung des Oxims bei Gegenwart von Palladium-Wasserstoff nur dann erfolgt, wenn das Oxim durch eine in der Nähe befindliche aliphatische Doppelbindung beeinflußt wird.

Um diese Annahme zu stützen, haben wir einige Oxime einfacher, ungesättigter Ketone in den Kreis der Untersuchungen gezogen.

Wir begannen mit dem *Benzylidenaceton.* Beim Schütteln seines Oxims (Formel XVII) mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladiumkohle in alkalischer Lösung trat ebenfalls die Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff ein. Es bildete sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes unter Abspaltung von Ammoniak Benzylaceton (Formel XVIII), das sowohl in seinem Siedepunkt, wie auch in der Analyse mit den von Jackson[1]) gegebenen Daten übereinstimmte.

In gleicher Weise konnten wir beim Dibenzylidenaceton-oxim (Formel XIX) eine Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff feststellen unter Abspaltung von Ammoniak und unter Bildung von Dibenzylaceton (Formel XX).

Dagegen konnte beim Behandeln des Dibenzylacetonoxims mit Palladium-Wasserstoff keinerlei Wasserstoffaufnahme beobachtet werden, weil hier keine aliphatischen Doppelbindungen mehr vorhanden sind.

Die Reaktionsgleichungen, nach denen diese Vorgänge sich vollziehen, werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 890 (1881).

Digitized by Google

$$CH_3.C{:}(NOH).CH{:}CH.C_6H_5 \xrightarrow{2H_2} CH_3.C{:}O.CH_2.CH_2.C_6H_5 + NH_3.$$
XVII) XVIII)

$$(C_6H_5.CH{:}CH)_2{:}C{:}NOH \xrightarrow{3H_2} (C_6H_5.CH_2.CH_2)_2{:}C{:}O + NH_3.$$
(XIX) (XX)

Es scheint somit erwiesen zu sein, daß die in der Nachbarschaft zur Oximgruppe befindliche aliphatische Doppelbindung die Oximgruppe bei der Hydrierung wesentlich beeinflußt, ein Umstand, der eigentlich dafür spricht, daß die von Knorr im Morphin- bzw. im Kodeinmolekül angenommene aliphatische Doppelbindung zu Recht besteht.

Der Chemischen Fabrik E. Merck in Darmstadt möchten wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung des wertvollen Ausgangsmaterials unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Experimenteller Teil.

a) *Darstellung von Oxythebainol* (Formel VII) *aus Oxykodeinon* (I) *mit Zinkstaub in ameisensaurer Lösung.*

Das als Ausgangsmaterial verwendete Oxykodeinon wurde nach den Angaben von Freund und Speyer[1]) durch Oxydation von Thebain in saurer Lösung mit Hilfe von 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd hergestellt. Zu seiner Reinigung wurde es in wenig Chloroform gelöst und die filtrierte Lösung mit Äther gefällt.

50 g des so hergestellten und gereinigten Oxykodeinons wurden in 125 ccm 85prozentiger Ameisensäure gelöst und in die mit Eiswasser gekühlte braun gefärbte Lösung so lange verkupferter Zinkstaub portionsweise eingetragen, bis die braune Farbe in Hellgelb umgeschlagen war. Der verkupferte Zinkstaub wurde durch Versetzen von 100 g Zinkstaub mit 25 ccm konz. Kupfersulfatlösung hergestellt und dann portionsweise der Lösung zugefügt. Bei Anwendung von 50 g Ausgangsmaterial wurden im ganzen 100 g Zinkstaub gebraucht.

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 156 (1916).

Digitized by Google

Die Reduktionsdauer betrug ungefähr 15 Minuten. Alsdann wurde der Zinkstaub von der ameisensauren Lösung abfiltriert und mit 200 ccm Wasser nachgewaschen. Sowohl das Waschwasser als auch die ameisensaure Lösung wurden vereinigt, dann mit 100 g festem Bromkalium versetzt, wobei nach kurzer Zeit, besonders beim Erwärmen der Lösung, die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages erfolgte. Derselbe wurde abgesaugt, das Filtrat A, welches das 7-Oxykodein enthielt, beiseite gestellt, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Die Krystalle erwiesen sich als ein Bromzinkdoppelsalz, das aus Wasser in Prismen vom Zersetzungsp. 294—295° rein erhalten werden konnte. Rohausbeute 42 g.

Das so erhaltene Bromzinkdoppelsalz wurde mit Wasser aufgeschlämmt und dann mit 25 prozentigem Ammoniak versetzt. Hierbei schied sich eine flockige Base ab, die sich zum größten Teil in Chloroform löste.

Beim Filtrieren der Chloroformlösung hinterblieb auf dem Filter eine krystallinische Masse, die auf Ton getrocknet und gesondert untersucht wurde. Die Chloroformlösung wurde eingedampft und der ölige Rückstand mit Alkohol versetzt und erwärmt. Schon nach kurzer Zeit trat die Abscheidung von Krystallen ein, die abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen wurden. Die Mutterlauge ergab auf erneuten Zusatz von Alkohol beim Eindunsten eine weitere Ausscheidung der gleichen Verbindung. Zwecks Reinigung wurde die Base in Alkohol unter Zusatz von wenig Chloroform gelöst; bei längerem Stehen schieden sich prismatische Krystalle vom Schmelzp. 234° ab. Ausbeute 20 g.

Die Verbindung löste sich in verdünnten Säuren und fiel auf Zusatz von Soda oder Ammoniak wieder unverändert aus. Auch in wäßriger Natronlauge war sie nahezu unlöslich, dagegen löste sie sich leicht in alkoholischem Kali und konnte daraus mit Hilfe von Chlorammonium wieder unverändert abgeschieden werden.

Digitized by Google

Die Base reagierte weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylaminchlorhydrat. Zur Analyse wurde sie bei 110° getrocknet.

0,0908 g Subst.: 0,2274 g CO_2, 0,0576 g H_2O. — 0,1075 g Subst.: 0,2690 g CO_2, 0,0693 g H_2O. — 0,2766 g Subst.: 0,1764 g AgJ (nach Zeisel). — 0,1129 g Subst.: 0,0833 g AgJ. — 0,1169 g Subst.: 4,3 ccm N bei 22° und 766 mm.

$C_{19}H_{23}O_4N$ (317,28)

Ber. C 68,10	H 7,30	N 4,41	OCH_3 9,77	
Gef. „ 68,30, 68,24	„ 7,09, 7,21	„ 4,18	„ 8,42, 9,74	

Mit alkoholischer Salzsäure versetzt, entstand ein krystallisiertes Chlorhydrat.

b) *Darstellung von Oxythebainol aus Oxykodeinon durch elektrolytische Reduktion.*

4 g reines Oxykodeinon wurden in etwa 50 ccm 25 prozentiger Schwefelsäure an präparierten Bleielektroden bei 5 Ampère Stromdichte etwa $2^1/_2$ Stunden elektrolytisch reduziert. Alsdann wurde die schwefelsaure Lösung mit Ammoniak ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert und auf Ton getrocknet. Da alle Versuche, ihn zu krystallisieren, erfolglos waren, wurde er in ameisensaurer Lösung mit Zinkformiatlösung versetzt und der klaren Lösung Bromkalium zugefügt. Nach einiger Zeit fiel beim Reiben ein Bromzinkdoppelsalz krystallinisch aus. Dieses Bromzinkdoppelsalz wurde isoliert, aus demselben mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt und diese mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Eindunsten der Chloroformlösung hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit 96 prozentigem Alkohol krystallisierte. Schmelzpunkt der rohen Substanz war 230°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Chloroform wurden Prismen vom Schmelzp. 234° erhalten.

Eine Mischprobe mit reinem Oxythebainol zeigte keine Schmelzpunktsdepression. Die Base lieferte mit Jodkalium ein in gelblich-weißen Prismen krystallisierendes Jodhydrat vom Schmelzp. 247°.

Digitized by Google

Die erhaltene Base ist somit sowohl in der Krystallform als auch im Schmelzpunkt identisch mit dem durch Reduktion von Oxykodeinon in ameisensaurer Lösung mit verkupfertem Zinkstaub erhaltenen Oxythebainol. Auch in der Bildung des Jodhydrats und im Schmelzpunkt desselben zeigte sich vollkommene Identität.

Oxythebainol-jodhydrat.

Zur Darstellung des Jodhydrats wurden ungefähr 1 g Oxythebainol in verdünnter Essigsäure gelöst und mit überschüssiger Jodkaliumlösung versetzt. Beim Anreiben schied sich das Oxythebainol-jodhydrat aus. Es krystallisierte aus Wasser in gelblich-weißen Prismen vom Schmelzp. 247°.

Analysen der bei 110° getrockneten Substanz.

0,1616 g Subst.: 0,2863 g CO_2, 0,0794 g H_2O. — 0,1274 g Subst.: 3,7 ccm N bei 23° und 766 mm.

$C_{18}H_{23}NO_4.HJ$ (445,21)	Ber.	C 48,53,	H 5,43	N 3,14
	Gef.	„ 48,32,	„ 5,49	„ 3,28.

Analysen der lufttrockenen Substanz.

0,1375 g Subst.: 0,2362 g CO_2, 0,0686 g H_2O. — 0,1535 g Subst.: 0,0777 g AgJ. — 0,4186 g Subst. verloren bei 110° 0,0140 g. $C_{18}H_{23}NO_4.HJ.H_2O$ (463,23).

Ber.	C 46,65	H 5,65	J 27,40	H_2O (1 Mol.) 3,88
Gef.	„ 46,85	„ 5,58	„ 27,36	„ „ 3,34.

Oxythebainolbromhydrat.

Das Bromhydrat scheidet sich beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Oxythebainol mit Bromkaliumlösung ab. Es wurde zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine Prismen vom Schmelzp. 252 bis 253°. Analysenmaterial bei 110° getrocknet.[1])

0,1829 g Subst.: 0,3622 g CO_2, 0,0997 g H_2O. — 0,0986 g Subst.: 0,0468 g AgBr.

$C_{18}H_{23}NO_4.HBr$ (398,21)	Ber.	C 54,27	H 6,07	Br 20,07
	Gef.	„ 54,01	„ 6,10	„ 20,20.

[1]) Dies gilt für alle Präparate der vorliegenden Arbeit, soweit nichts anderes angegeben ist.

Digitized by Google

Das *spez. Drehungsvermögen* der Substanz in wäßriger Lösung beträgt $\alpha_D = -157{,}7°$, $c = 1{,}5940$ g, $l = 2{,}2$ dm, $t = 20°$, $\alpha = -5{,}53°$.

Mit alkoholischer Pikrinsäure versetzt, scheidet das Oxythebainol ein in goldgelben Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 204—206° ab.

Alle Versuche, das Oxythebainol mit Jodmethyl zu einem Jodmethylat zu vereinigen, mißlangen. Es wurde stets das Jodhydrat der Base gebildet.

Ebenso scheiterten alle Versuche, das Oxythebainol mit Palladium-Wasserstoff zu reduzieren.

Mono-Benzoyl-oxythebainol.

Eine kleine Menge Oxythebainol wurde in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei darauf zu achten war, daß während der ganzen Reaktionsdauer die Lösung alkalisch blieb. Dann wurde die alkalische Lösung von dem sich bildenden Rückstand getrennt und der Rückstand nach dem Abpressen auf Ton aus Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Chloroform umkrystallisiert (Nadeln). Auch durch Lösen in Benzol und Versetzen dieser Lösung mit Äther ließ sich die Benzolverbindung in Form von Nadeln krystallisieren, welche unter Aufblähen sich bei 257° zersetzten.

0,0538 g Subst. (bei 110° getr.): 0,1405 g CO_2, 0,0325 g H_2O.

$C_{25}H_{27}NO_6$ (Molgew. 421,36) Ber.: C 71,23 H 6,46
Gef.: „ 71,22 „ 6,76

Mono-Brom-oxythebainol (Formel VIII).

1 g Oxythebainol wurde in etwas Eisessig gelöst und so lange Brom-Eisessiglösung (enthaltend 15 g Brom in 70 ccm Eisessig) zugegeben, bis kein Perbromid mehr ausfiel. Das Perbromid wurde abfiltriert und mit schwefliger Säure so lange gekocht, bis Lösung eingetreten war. Nach dem Versetzen der Lösung mit Ammoniak fiel ein amorpher Niederschlag aus, der abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde. Aus einem Gemisch von Alkohol mit

Digitized by Google

wenig Benzol umkrystallisiert, wurden weiße Nadeln vom Schmelzp. 230—231° erhalten.

Das Mono-Brom-oxythebainol war in wäßriger Natronlauge unlöslich, in Wasser schwer löslich. Es löste sich leicht in verdünnter Essigsäure und schied sich aus dieser Lösung nach Zusatz von Ammoniak wieder unverändert ab.

0,1029 g Subst.: 0,2052 g CO_2, 0,0523 g H_2O. — 0,0997 g Subst. 2,9 ccm N bei 23° und 766 mm. — 0,1164 g Subst.: 0,0567 g AgBr.

$C_{18}H_{22}NO_4Br$ (396,2) Ber. C 54,54 H 5,59 N 3,53 Br 20,17
Gef. „ 54,39 „ 5,68 „ 3,28 „ 20,73

Zwecks Entbromung wurden 0,7 g Mono-Brom-oxythebainol in verdünnter Essigsäure gelöst und mit Palladiumkohle im Wasserstoffstrom $^1/_2$ Stunde geschüttelt. Es wurden etwas über 40 ccm Wasserstoff absorbiert, was einer Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entspricht. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde die Lösung filtriert, mit Ammoniak ausgefällt und der Niederschlag mit Chloroform extrahiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit Alkohol krystallisierte. Die Krystalle wurden auf Ton getrocknet und zeigten aus einem Gemisch von Alkohol, mit wenig Chloroform umkrystallisiert, Prismen vom Schmelzp. 234°. Die Krystalle waren halogenfrei, erwiesen sich als Oxythebainol und zeigten bei einer Mischprobe keine Schmelzpunktsdepression.

Oxythebainol-N-oxyd (Formel IX).

3 g Oxythebainol wurden mit 30 ccm 30 prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt und so lange erwärmt, bis unter Aufschäumen Lösung eintrat. Alsdann wurde das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd mit Palladium zersetzt, die Lösung filtriert und vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand wurde in Alkohol unter Zusatz von wenigen Tropfen Wasser gelöst und mit Äther versetzt. Beim Reiben krystallisierte das Aminoxyd in Prismen vom Zersetzungsp. 237° aus.

Digitized by Google

0,0962 g Subst.: 0,2276 g CO_2, 0,0610 g H_2O.

$C_{18}H_{23}O_4N{=}O$ (333,28) Ber. C 64,84 H 6,95
Gef. „ 64,52 H 7,09.

Das Aminoxyd wurde mit wäßriger schwefliger Säure gekocht und dann mit Ammoniak alkalisch gemacht. Die ausgeschiedene Base erwies sich als Oxythebainol.

Oxythebainol-mono-ameisensäureester.

Bei der Darstellung des Oxythebainols wurde beobachtet, daß beim Auflösen desselben in Chloroform stets ein kleiner Rückstand verblieb, der in Chloroform unlöslich war. Derselbe wurde auf Ton getrocknet und beim Umkrystallisieren aus Benzol in Form weißer Nadeln vom Schmelzp. 227° rein erhalten. Er war in Natronlauge löslich und fiel auf Zusatz von Chlorammonium wieder unverändert aus. Die Ausbeute war wechselnd und schwankte bei Anwendung von 100 g Substanz zwischen 2—5 g.

0,1050 g Subst.: 0,2551 g CO_2, 0,0716 g H_2O. — 0,1644 g Subst.: 0,3965 g CO_2, 0,1084 g H_2O. — 0,0950 g Subst.: 0,2299 g CO_2, 0,0621 g H_2O. — 0,0728 g Subst.: 0,1761 g CO_2, 0,0474 g H_2O.

$C_{19}H_{23}NO_5$ (345,29)
Ber. C 66,06 H 6,71
Gef. „ 66,26, 65,78, 66,00, 65,97 H 7,63, 7,37, 7,31, 7,28.

Oxythebainol-ameisensäureester-jodhydrat.

Beim Auflösen des reinen Oxythebainol-ameisensäureesters in verdünnter Essigsäure fiel auf Zusatz von Jodkalium ein amorpher Niederschlag aus, der aber beim mäßigen Erwärmen krystallinisch wurde. Aus Wasser umkrystallisiert, wurden farblose Prismen erhalten, die sich bei 275—280° bräunten und über 305° allmählich zersetzten.

0,0848 g Subst.: 0,1526 g CO_2, 0,0407 g H_2O. — 0,0809 g Subst.: 0,1439 g CO_2, 0,0380 g H_2O. — 0,0831 g Subst.: 0,0403 g AgJ. — 0,0954 g Subst.: 0,0466 g AgJ.

Digitized by Google

$C_{19}H_{23}NO_5 . HJ$ (473,22)

Ber. C 48,20 H 5,11 J 26,82
Gef. „ 49,08, 48,51 „ 5,37, 5,25 „ 26,21, 26,40

Oxythebainol-methyläther-jodmethylat.

5 g Oxythebainol wurden mit 50 ccm 10 Proz. Natronlauge aufgeschlämmt und portionsweise mit Dimethylsulfat so lange geschüttelt, bis bei bleibender alkalischer Reaktion Lösung eintrat. Alsdann wurde die Lösung von Verunreinigungen filtriert und das klare Filtrat mit überschüssigem Jodkalium versetzt. Zunächst schied sich hierbei ein Öl ab, das beim Erwärmen sofort krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Kleine rhombische Krystalle vom Zersetzungsp. 233°. Ausbeute: 5 g.

Das Oxythebainol-methyläther-jodmethylat ist in Natronlauge unlöslich, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser, in Essigsäure und Alkohol löslich.

0,0927 g Subst.: 0,1716 g CO_2, 0,0505 g H_2O. — 0,1573 g Subst.: 4,3 ccm N bei 23° und 766 mm. — 0,1385 g Subst.: 0,1410 g AgJ (nach Zeisel).

$C_{20}H_{28}NO_4J$ (473,25)

Ber. C 50,73 H 5,96 N 2,96 OCH_3 (2 Mol) 13,11
Gef. „ 50,49 „ 6,09 „ 3,09 „ 13,44.

Lufttrockene Substanz:

0,1352 g Subst.: 0,0642 g AgJ. — 0,1437 g Subst. verloren bei 110° 0,0034 g. — 0,2836 g Subst.: 0,0096 g.

$C_{20}H_{28}NO_4J . H_2O$ (491,27) Ber. J 25,83 H_2O (1 Mol) 3,66
Gef. „ 25,67 „ 2,36 3,38.

des-N-Methyl-oxythebainol-methyläther (Formel X oder XI).

Wird das Jodmethylat des Oxythebainol-methyläthers in Wasser in der Hitze gelöst und dieser Lösung starke wäßrige Kalilauge zugefügt, so scheidet sich beim Erhitzen ein braunes Öl ab, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden von der Kalilauge getrennt, mit wenig heißem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton aus siedendem Ligroin krystallisiert. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 195—197°.

Digitized by Google

0,1173 g Subst.: 0,2981 g CO_2, 0,0833 g H_2O. — 0,1089 g Subst. 4,0 ccm N bei 23° und 760 mm.

$C_{19}H_{24}NO_4.CH_3$ (345,33)	Ber. C 69,53	H 7,88	N 4,05
	Gef. „ 69,31	„ 7,94	„ 4,11.

Da der *des*-N-Methyloxythebainol-methyläther in Alkali unlöslich ist, so kann man ohne weiteres annehmen, daß eine Verseifung des Methyläthers durch das starke Alkali nicht stattgefunden hat.

des-N-Methyloxythebainol-methyläther-jodhydrat.

Versetzt man eine verdünnte essigsaure Lösung des *des*-N-Methyloxythebainol-methyläthers mit überschüssigem Jodkalium in der Hitze, so scheidet sich beim Erkalten das Jodhydrat ab. Zu seiner Reinigung wurde es aus Wasser umkrystallisiert. Es zeigte Nadeln vom Schmelzp. 255°.

0,1534 g Subst.: 0,2841 g CO_2, 0,0810 g H_2O. — 0,1501 g Subst.: 0,0760 g AgJ. — 0,2001 g Subst.: 0,1003 g AgJ.

$C_{20}H_{27}NO_4HJ$ (473,258)	Ber. C 50,73	H 5,96	J 26,82
	Gef. „ 50,51	„ 5,90	„ 27,37, 27,09.

0,2295 g Subst. verloren bei 110° 0,0252 g.

$C_{20}H_{27}NO_4.HJ + 3H_2O$ (527,31)	Ber. H_2O (3 Mol)	10,25
	Gef. „	10,94.

des-N-Methyl-oxythebainol-methyläther-jodmethylat.

Die Bildung des Jodmethylates erfolgt beim Versetzen einer alkoholischen Lösung der *des*-Base mit Jodmethyl in der Wärme. Nach dem Verdunsten des Alkohols wurde der Rückstand aus wenig Wasser umkrystallisiert und zeigte unter dem Mikroskop kleine weiße Prismen, die sich zwischen 239° und 240° unter Aufblähen zersetzten. Das Jodmethylat ist in Alkohol und Wasser löslich, in Äther unlöslich.

0,1298 g Subst.: 0,2446 g CO_2, 0,0696 g H_2O. — 0,1221 g Subst.: 2,95 ccm N bei 24° und 766 mm.

$C_{21}H_{30}NO_4J$ (487,28)	Ber. C 51,74	H 6,20	N 2,87
	Gef. „ 51,40	„ 6,00	„ 2,71.

Digitized by Google

Lufttrockene Substanz:

0,1016 g Subst.: 0,0449 g AgJ. — 0,4995 g Subst. verloren bei 110° 0,0500 g.

$C_{21}H_{30}NO_4J + 3H_2O$ (541,33) Ber. J 23,44 H_2O (3 Mol) 9,98
Gef. „ 23,89 „ 10,01.

Das spez. Drehungsvermögen dieser Substanz in wäßriger Lösung beträgt: $\alpha_D = +141{,}8°$; $c = 1{,}2792$ g; $l = 2{,}2$ dm; $t = 20°$; $\alpha = +3{,}99°$.

N-freier Körper (Formel XII).

2 g des *des*-N-Methyl-oxythebainol-methyläther-jodmethylates wurden in 25 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd versetzt. Es trat sofort die Ausscheidung von Jodsilber ein, welches abfiltriert wurde. Die klare wäßrige Lösung wurde mit Kali versetzt und auf dem Wasserbad so lange erhitzt, bis die anfangs reichliche Trimethylaminabspaltung beendet war. An der Oberfläche schied sich bald ein fester, gelblich aussehender Körper ab. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann auf Ton getrocknet. Er löste sich leicht in Alkohol und Eisessig auf. Zwecks Reinigung wurde die getrocknete Substanz aus Ligroin umkrystallisiert. Derbe prismatische Krystalle vom Schmelzp. 188—189°.

Die N-freie Substanz ist in Natronlauge unlöslich.

0,1219 g Subst.: 0,3233 g CO_2, 0,0668 g H_2O. — 0,1676 g Subst.: 0,4432 g CO_2, 0,0944 g H_2O. — 0,1421 g Subst.: 0,3755 g CO_2, 0,0819 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_4$ (300,25) Ber. C 71,97 H 6,71
Gef. „ 72,33, 72,12, 72,07 „ 6,13, 6,30, 6,45.

Das spez. Drehungsvermögen in Chloroformlösung beträgt: $\alpha_D = -29{,}01°$; $c = 1{,}6140$; $l = 2{,}2$ dm; $t = 19°$; $\alpha = -1{,}03°$.

7-Oxykodein (Formel VI).

Die bei der Darstellung des Oxythebainols nach dem Abfiltrieren des Bromzink-doppelsalzes bleibende Flüssigkeit wurde mit starkem Ammoniak versetzt. Es fiel hierbei ein weißer amorpher Niederschlag aus, der abgesaugt wurde. Nach dem Trocknen auf Ton wurde er

Digitized by Google

in Chloroform gelöst und die Chloroformlösung getrocknet. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb eine ölige Flüssigkeit, die beim Erwärmen mit Alkohol bald krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden abgesaugt, mit wenig Alkohol und zuletzt mit etwas Äther gewaschen. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform unter Zusatz von Alkohol zeigte das 7-Oxykodein unter dem Mikroskop prismatische Stäbchen vom Schmelzp. 293°. Vor der Reinigung schmolz die Base bei 286°. Rohausbeute: 14 g (aus 50 g Oxykodeinon).

0,1582 g Subst.: 0,3957 g CO_2, 0,094 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_4$ (315,27) Ber. C 68,57 H 6,71
Gef. „ 68,22 H 6,64.

Die Base ist unlöslich in Natronlauge. Mit Hydroxylamin bildet sie kein Oxim, demnach ist nur die Ketogruppe zur sekundären Alkoholgruppe reduziert worden.

Mono-Acetyl-oxykodein-jodmethylat.

Das hierzu erforderliche Mono-Acetyl-oxykodein wurde nach den Angaben von Freund und Speyer[1]) auf folgende Weise hergestellt:

Das 7-Oxykodein wurde mit Essigsäureanhydridlösung so lange gekocht, bis Lösung eintrat und dann das Anhydrid mit Wasser zersetzt. Nach Zusatz von Ammoniak schied sich darauf die feste Acetylbase aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert wurde und den Zersetzungsp. 283° zeigte.

2 g dieses Mono-Acetyl-oxykodeins wurden in ungefähr 20 ccm Chloroform gelöst und mit Jodmethyl in der Bombe auf Wasserbadtemperatur 2 Stunden erhitzt. Hierbei schied sich das Jodmethylat krystallinisch ab. Nach dem Abpressen auf Ton krystallisierte es aus heißem Alkohol in kleinen, scheinbar prismatischen Krystallen, die bei 230° sinterten und sich bei 256° zersetzten.

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 163 (1916).

Digitized by Google

0,0916 g Subst.: 0,1686 g CO_2, 0,0442 g H_2O. — 0,1021 g Subst.: 0,0478 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_5.CH_3J$ (499,25)	Ber. C 50,50	H 5,25	J 25,42
	Gef. „ 50,20	„ 5,40	„ 25,30.

Versuche, das 7-Oxykodein mit Palladium-Wasserstoff zu reduzieren, führten zu keinem Resultat.

Oxythebainon (Formel V).

Die Darstellung des Chlorhydrats dieser Base erfolgte im Gegensatz zu den Angaben von Freund und Speyer[1]) nicht in der Bombe, sondern unter gewöhnlichem Druck durch Behandeln von 5 g Oxykodeinon mit 7 g Stannochlorid in 70 ccm konzentrierter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. Das Chlorhydrat zersetzte sich langsam bei 305°. Die Ausbeute betrug 3 g.

Das spez. Drehungsvermögen dieses Chlorhydrats in wäßriger Lösung beträgt: $\alpha_D = -68{,}65°$; $c = 1{,}6024$; $l = 2{,}2$ dm; $t = 18°$; $\alpha = -2{,}42°$.

Während es bis jetzt nie geglückt war, das Oxythebainon selbst krystallinisch zu erhalten, gelang mir die Darstellung des krystallisierten Oxythebainons auf folgende Weise:

Das Oxythebainon-chlorhydrat wurde in wenig Wasser gelöst, die freie Base mit Ammoniak ausgefällt und mit Äther extrahiert. Beim Eindampfen der Ätherlösung schied sich das Oxythebainon krystallinisch ab, besonders schön, wenn man den letzten Teil des Äthers langsam verdunsten ließ. Zu seiner Reinigung wurde das Oxythebainon in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit Äther wieder ausgefällt. Derbe Säulen vom Zersetzungsp. 104—106°

0,3124 g Subst.: 0,7835 g CO_2, 0,1885 g H_2O.

$C_{18}H_{21}NO_4$ (315,27)	Ber. C 68,54	H 6,71
	Gef. „ 68,40	„ 6,75

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 165 (1916).

Digitized by Google

Elektrolytische Reduktion des Oxythebainons.

Um zu sehen, ob sich das Oxythebainon elektrolytisch reduzieren ließe in ähnlicher Weise, wie dies Speyer und Siebert[1]) beim Dihydrothebainon beobachteten, wurden 3 g Oxythebainon in 25 Proz. Schwefelsäure gelöst und bei 6 Amp. Stromdichte an präparierten Bleielektroden 4 Stunden reduziert. Hierauf wurde die Lösung filtriert und nach Versetzen mit Ammoniak mit Äther extrahiert. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb eine kleine Menge Öl zurück, das aber weder zum Krystallisieren zu bringen war, noch krystallisierte Salze lieferte.

Versuche, das Oxythebainon mit Zink und Salzsäure zu reduzieren, verliefen gleichfalls resultatlos.

Oxythebainondibromid (Formel XV).

2 g Oxythebainon wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und dieser Lösung 10 ccm einer Lösung von 5 ccm Brom in 100 ccm Chloroform zugegeben. Nach kurzer Zeit schied sich ein schwach gelb gefärbtes Öl ab, welches sich nach $^1/_2$ stündigem Stehen wieder löste. Nach dem Verdünnen mit Wasser fiel auf Zusatz von Ammoniak der Bromkörper amorph aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert und auf Ton getrocknet. Durch Kochen mit wenig 96prozentigem Alkohol wurde er krystallinisch. Er wurde aus Chloroform unter Zusatz von wenig Benzol umkrystallisiert. Auch aus Xylol ließ er sich krystallisieren. Kleine Stäbchen vom Zersetzungspunkt 258°.

0,1378 g Subst.: 0,2278 g CO_2, 0,0554 g H_2O. — 0,2999 g Subst.: 0,2382 g AgBr. — 0,2736 g Subst.: 0,2200 g AgBr.

$C_{18}H_{21}NO_4Br_2$ (475,11) Ber. C 45,48 H 4,45 Br 33,64
Gef. „ 45,09 „ 4,49 „ 33,80, 34,22.

Nachdem die Entfernung des Broms im Oxythebainondibromid mit Zinkstaub und Eisessig und mit Natrium

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 54, 1524 (1921).

Digitized by Google

in alkoholischer Lösung erfolglos geblieben war, wurden 0,9 g Oxythebainon-dibromid in schwach essigsaurer Lösung mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre 1 Stunde geschüttelt, wobei eine Aufnahme von 90 ccm Wasserstoff erfolgte, was einer Addition von 2 Mol. Wasserstoff entspricht. Nach dem Abfiltrieren der Palladiumkohle und Versetzen der Lösung mit Ammoniak wurde die rot gefärbte Flüssigkeit mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Beim Verdunsten der Chloroformlösung hinterblieb ein dunkelrotes Öl, das beim Versetzen mit alkoholischer Salzsäure ein Chlorhydrat lieferte, dessen Schmelzpunkt oberhalb 300° lag.

Dieses Chlorhydrat wurde mit Hydroxylaminchlorid-Lösung gekocht, dann wurde mit Sodalösung das Oxim ausgefällt. Nach dem Trocknen auf Ton schied sich das Oxim aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tropfen Wasser in derben Prismen vom Schmelzp. 220—221° ab.

Sowohl das krystallisierte Chlorhydrat als auch das Oxim erwiesen sich identisch mit dem von Freund und Speyer[1]) aus Dihydro-oxykodeinon dargestellten Dihydro-oxythebainon.

Demnach dürfte die Aufnahme von 1 Mol. Brom an der von Knorr in Stellung 8—14 angenommenen Doppelbindung erfolgt sein.

Dihydro-oxythebainon aus Oxythebainon (Formel XVI).

2,5 g Oxythebainon wurden in etwas verdünnter Essigsäure gelöst und diese Lösung mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Hierbei wurden 203 ccm Wasserstoff addiert, was ungefähr einer Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff entspricht. Die Lösung wurde vom ausgeschiedenen Palladium abfiltriert, und die Base mit Ammoniak ausgefällt. Nach dem Extrahieren derselben mit Chloroform und Verdunsten desselben blieb ein Öl zurück, das, mit alkoholischer Salz-

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 173 (1916).

Digitized by Google

säure verrieben, ein Chlorhydrat vom Zersetzungsp. 310° lieferte.

Zwecks näherer Identifizierung wurde das Chlorhydrat mit Hydroxylaminchloridlösung erwärmt und nach einigem Stehen das Oxim mit Sodalösung ausgefällt. Es krystallisierte aus Alkohol in derben Prismen vom Schmelzp. 222°.

Sowohl in der Krystallform als auch im Schmelzpunkt erwies sich dieses Oxim identisch mit dem von Freund und Speyer[1]) dargestellten Dihydro-oxythebainon-oxim.

Oxythebainon-jodmethylat.

2 g Oxythebainon wurden in der Kälte mit überschüssigem Jodmethyl versetzt. Es entstand hierbei ein teilweise krystallinischer Niederschlag von Oxythebainon-jodmethylat, der zwecks Reinigung in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit Äther gefällt wurde. Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 245°.

0,0989 g Subst.: 0,1802 g CO_2, 0,0476 g H_2O. — 0,1351 g Subst.: 0,0690 g AgJ.

$C_{16}H_{21}NO_4.CH_3J$ (457,22)	Ber. C 49,89	H 5,29	J 27,76
	Gef. „ 49,69	„ 5,38	J 27,60.

Mono-acetyl-oxythebainon.

Das Mono-acetyl-oxythebainon bildete sich beim kurzen Kochen des Oxythebainons mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas wasserfreiem Natriumacetat. Nach dem Zersetzen mit Wasser und Ausfällen mit Natronlauge wurde die Acetylverbindung abgeschieden und aus Alkohol umkrystallisiert. Prismen vom Schmelzpunkt 197°.

0,0949 g Subst.: 0,2338 g CO_2, 0,0547 g H_2O.

$C_{20}H_{23}NO_5$ (357,29)	Ber. C 67,20	H 6,48
	Gef. „ 67,19	„ 6,45.

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 174 (1916).

Digitized by Google

Monoacetyl-oxythebainon-oxim.

Das Oxim wurde durch kurzes Kochen einer wäßrigen Lösung der Acetylverbindung mit Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung dargestellt. Nach Zugabe von Ammoniak schied sich das Oxim ab, das nach dem Trocknen auf Ton zu seiner Reinigung in Alkohol gelöst und aus dieser Lösung mit Äther gefällt wurde. Prismatische Krystalle vom Schmelzp. 216—218°.

0,0918 g Subst.: 0,2168 g CO_2, 0,0533 g H_2O.

$C_{20}H_{24}N_2O_5$ (372,31)	Ber. C 64,49	H 6,49
	Gef. „ 64,41	„ 6,45.

Monoacetyl-oxythebainon-jodmethylat.

Zur Herstellung dieses Jodmethylates wurde das Acetyloxythebainon in Chloroform gelöst und mit Jodmethyl in der Bombe $1^1/_2$ Stunde bei 100° erhitzt. Beim Erkalten schied sich das Jodmethylat krystallinisch ab. Es ließ sich sowohl aus Alkohol als auch aus Wasser umkrystallisieren.

Säulen vom Zersetzungsp. 212—213°.

0,1234 g Subst.: 0,2278 g CO_2, 0,0587 g H_2O. — 0,1492 g Subst. 0,0699 g AgJ.

$C_{20}H_{23}NO_5.CH_3J$ (499,25)	Ber. C 50,50	H 5,25	J 25,42
	Gef. „ 50,35	„ 5,32	„ 25,32.

Beim Behandeln des Jodmethylates mit Alkali in der Hitze schied sich die *des*-Base als Öl ab, das aber weder krystallisierte noch krystallisierte Salze bildete.

Reduktion des Oxythebainonoxims mit Palladium-Wasserstoff.

Da es nicht gelang, die im Oxythebainon befindliche Ketogruppe direkt zur sekundären Alkoholgruppe zu reduzieren, wurden Versuche unternommen, das Oxythebainon über sein Oxim zum Amin zu reduzieren, um dieses dann durch Diazotieren und Verkochen in den sekundären Alkohol zu verwandeln. Dabei aber erwies sich die Oximgruppe gegen alle angewandten Reduktions-

Digitized by Google

mittel sehr beständig. Aus diesem Grunde wurde versucht, das Oxim mit Palladium-Wasserstoff zu reduzieren.

Das hierzu erforderliche Oxythebainon-oxim wurde nach den Angaben von Freund und Speyer[1]) durch Kochen von Oxythebainon-chlorhydrat mit Hydroxylaminchlorid-Lösung hergestellt. Auf Zusatz von Natriumcarbonat fiel das Oxim aus, das, aus Alkohol umgelöst, den Schmelzp. 255° aufwies.

0,46 g des so dargestellten und getrockneten Oxythebainon-oxims wurden in essigsaurer Lösung mit ungefähr 50 ccm Palladium-Kolloid-Lösung (1 ccm = 0,0025 g Pd) in einer Wasserstoffatmosphäre 1 Stunde geschüttelt. Hierbei wurden 70 ccm Wasserstoff absorbiert, was einer Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff entspricht. Nach dem Ausflocken des Palladiums und nach dem Filtrieren desselben wurde die klare Lösung mit Natronlauge versetzt. Beim Erhitzen der Lösung ließ sich einwandfrei Ammoniak nachweisen. Die natronalkalische Lösung wurde mit Chlorammoniumlösung versetzt und dann mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb ein Öl, das, mit alkoholischer Salzsäure verrieben, ein gut krystallisierendes Chlorhydrat liefert. Dasselbe wurde zur Reinigung in Alkohol unter Zusatz weniger Tropfen Wasser gelöst, filtriert und bis zur beginnenden Fällung mit Äther versetzt. Nach kurzer Zeit trat Krystallisation ein.

Zwecks Identifizierung wurde das Chlorhydrat mit Hydroxylaminchlorid-Lösung kurze Zeit gekocht und mit Sodalösung versetzt. Das sich abscheidende Oxim wurde aus Alkohol umkrystallisiert und zeigte unter dem Mikroskop derbe Prismen vom Schmelzp. 222°.

Sowohl in der Krystallform als auch im Schmelzpunkt erwies sich das Oxim mit dem von Freund und Speyer aus Dihydro-oxythebainon hergestellten Oxim identisch.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. **94**, 166 (1916).

Digitized by Google

Reduktion des Oxykodeinon-oxims in saurer Lösung mit Palladium-Wasserstoff.

5 g Oxykodeinon-oxim, das wir nach den Angaben von Freund und Speyer[1]) aus Oxykodeinon durch Behandeln mit Hydroxylamin-chlorhydrat darstellten wurden in verdünnter Essigsäure gelöst, dieser Lösung 25 ccm Palladium-Kolloid-Lösung (1 ccm = 0,0025 g Palladium) zugegeben und bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme geschüttelt. Es wurden im ganzen 600 ccm Wasserstoff innerhalb 5 Stunden verbraucht, was etwa einer Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff entspricht. Die Lösung wurde dann mit etwas verdünnter Salzsäure zwecks Ausflockung des Palladiums gekocht, das Palladium abfiltriert und das klare Filtrat mit Natronlauge übersättigt. Es schied sich sofort eine krystallinische Verbindung ab, während die natronalkalische Lösung beim Erwärmen Ammoniak abspaltete. Die Krystalle erwiesen sich, aus Alkohol umkrystallisiert, als langgestreckte Säulen vom Schmelzp. 218—219°.

Die erhaltene Verbindung erwies sich als Dihydro-oxykodeinon. Sie war alkaliunlöslich und zeigte, mit reinem Dihydro-oxykodeinon verglichen, vollkommene Identität.

Das Oxim des Dihydro-oxykodeinon wurde in gleicher Weise in essigsaurer Lösung mit Palladium-Wasserstoff behandelt, ohne daß eine Wasserstoffaufnahme konstatiert werden konnte.

Reduktion von Oxykodeinon-oxim in alkalischer Lösung mit Palladium-Wasserstoff.

3,2 g umkrystallisiertes Oxykodeinon-oxim wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung nach Zugabe von 25 ccm Palladium-Kolloid-Lösung (1 ccm = 0,0025 g Palladium) in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Es wurden im ganzen 645 ccm Wasserstoff

[1]) a. a. O., S. 156.

Digitized by Google

aufgenommen, was einer Addition von 3 Mol. Wasserstoff entspricht. Die natron-alkalische Lösung wurde nun erwärmt, um das Ausflocken des Palladiums herbeizuführen. Hierbei konnte deutlich das Entweichen von Ammoniak mit Lackmuspapier nachgewiesen werden. Die filtrierte Lösung wurde erst mit Salzsäure versetzt und dann ammoniakalisch gemacht. Es schied sich eine flockige Base ab, die in Benzol geschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieb ein dickes Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

Beim Verreiben dieses Öls mit alkoholischer Salzsäure schied sich nach kurzer Zeit ein krystallisiertes Chlorhydrat ab. Es zeigte den Schmelzp. 292°.

Aus einer wäßrigen Lösung des Chlorhydrats schied sich auf Zusatz von Sodalösung die freie Base ab, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, den Schmelzp. 142—143° zeigte.

Beim kurzen Erwärmen der Base mit Hydroxylaminchlorhydrat-Lösung fiel auf Zusatz von Soda das Oxim aus, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 215—216° aufwies.

Sowohl der Schmelzpunkt der freien Base als auch der Schmelzpunkt des Oxims und des Chlorhydrats, ferner die Löslichkeit der Base in fixen Alkalien charakterisieren den Körper als Dihydro-oxythebainon.

Reduktion von Benzyliden-acetoxim mit Palladium-Wasserstoff (Formeln XVII und XVIII).

Das als Ausgangsmaterial dienende Benzylidenacetonoxim stellten wir nach den Angaben von Zelinsky[1]) her.

20 g des gereinigten Oxims wurden in ungefähr 200 ccm Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre 5 Stunden geschüttelt. Es wurden im ganzen 6080 ccm Wasserstoff verbraucht, was einer Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **20**, 922 (1887).

Digitized by Google

entspricht. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde die Palladiumkohle abfiltriert und die klare Lösung erwärmt, wobei Ströme von Ammoniak entwichen. Nach Zugabe von Chlorammonium wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahiert. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein schwach braun gefärbtes Öl von scharfem Geruch, dessen Hauptfraktion bei der Destillation zwischen 235° und 236° überging. Ausbeute etwa $2^1/_2$ g Öl.

0,1005 g Subst.: 0,2974 g CO_2, 0,0747 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$ (148,15)	Ber. C 81,03	H 8,16
	Gef. „ 80,71	„ 8,31.

Sowohl der Siedepunkt des Öls als auch die Analyse weisen auf die Bildung des von Jackson[1]) beschriebenen Benzylacetons hin.

Reduktion von Dibenzyliden-acetoxim mit Palladium-Wasserstoff (Formeln XIX und XX).

Durch Behandeln von 13 g Dibenzyliden-aceton mit 6,5 g Hydroxylamin-chlorhydrat in alkoholischer Lösung wurde das Oxim hergestellt.[2]) Während diese Vorschrift angibt, das Reaktionsgemisch 20 Tage stehen zu lassen, ist es uns gelungen, bei folgenden Mengenverhältnissen die Reaktion schon innerhalb 3 Tagen quantitativ vor sich gehen zu lassen.

13 g Dibenzyliden-aceton und 6,5 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in 130 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst, wobei beim Erkalten langsam die Krystallisation begann.

Zur *Reduktion* wurden 7 g krystallisiertes Dibenzylidenacetoxim in einer Mischung von ungefähr 70 ccm Eisessig mit 12 ccm Wasser gelöst und diese Lösung mit Palladiumkohle in einer Wasserstoffatmosphäre 2 Stunden geschüttelt. Es wurden im ganzen 2010 ccm Wasserstoff aufgenommen, was einer Absorption von 3 Mol. Wasserstoff entspricht. Nach beendigter Wasserstoffaufnahme wurde nach dem Filtrieren ein kleiner Teil der Lösung natron-alkalisch gemacht und erwärmt, wobei das Entweichen von Ammo-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 890 (1881).

[2]) Minunni, Gazz. chim. ital. **29** (2), 394.

Digitized by Google

niak einwandfrei nachgewiesen wurde. Der Rest der Flüssigkeit wurde nun mit Ammoniak versetzt und mit Äther extrahiert. Nach dem Eindunsten der Ätherlösung hinterblieb ein bräunliches Öl in einer Menge von ungefähr 5 g.

Zur näheren Identifizierung wurde dieses Öl nach den Angaben von Dünschmann und Pechmann[1]) ins Oxim verwandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte dieses Oxim weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzp. 92°. Ausbeute: 4 g Oxim.

Durch die Krystallform und den Schmelzpunkt seines Oxims erwies sich das Reaktionsprodukt identisch mit dem von den gleichen Autoren dargestellten Dibenzylaceton.

Es wurde versucht, das Dibenzyl-acetoxim in gleicher Weise mit Palladium-Wasserstoff zu reduzieren, wie das Dibenzyliden-acetoxim. In keinem Falle gelang es, eine Wasserstoffaufnahme zu erzielen; stets wurde das Ausgangsprodukt unverändert zurückerhalten.

[1]) Diese Annalen **261**, 187.

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Dresden.]

Studien in der Thiophenreihe.[1]

XV. Über quecksilberhaltige Ringverbindungen und über Versuche zur Darstellung gemischter Thiophen-quecksilberverbindungen;

von *Wilhelm Steinkopf*, *Wilhelm Bielenberg* und *Halvard Augestad-Jensen.*

(Eingegangen am 21. September 1922.)

Nach den vergeblichen Versuchen Franklands[2] zur Darstellung von Methylquecksilberäthyl aus Zinkdimethyl und Äthylquecksilberjodid bzw. Zinkdiäthyl und Methylquecksilberjodid ist später Hilpert und Grüttner[3] die Gewinnung solcher unsymmetrischer Körper durch Einwirkung eines Alkylmagnesiumhalogenids auf ein Alkyl-quecksilber-halogenid nach der Gleichung

$$R'.Mg.Hlg + R''.Hg.Hlg = R'.Hg.R'' + MgHlg_2 \qquad (I)$$

geglückt. Dabei hängt das Gelingen der Reaktion von der Art der angewandten Ausgangsprodukte insofern ab, als die einzelnen Alkyle eine verschieden große Neigung zum Quecksilber besitzen, so daß unsymmetrische Quecksilber-dialkyle nur erhalten werden, wenn der an dem verwendeten Quecksilber-alkyl-halogenid sitzende Kohlenwasserstoffrest über eine größere Neigung zum Quecksilber verfügt als der, der sich am Magnesium des Alkyl-magnesiumhalogenids befindet; im umgekehrten Falle bildet sich entsprechend der Gleichung

$$2R'.Mg.Hlg + 2R''.Hg.Hlg = R'.Hg.R' + R''.Hg.R' + 2MgHlg_2 \qquad (II)$$

[1] 13. und 14. Mitteilung: Diese Annalen 428, 128—163 (1922).

[2] Diese Annalen 111, 57 (1859).

[3] Ber. d. d. chem. Ges. 48, 907 (1915).

Digitized by Google

ein Gemisch der beiden symmetrischen Quecksilberdialkyle. Die erhaltenen Körper waren durchweg Flüssigkeiten, die nach kurzer Zeit unter Bildung der symmetrischen Quecksilber-dialkyle im Sinne der Gleichung

$$2\,R'.Hg.R'' \longrightarrow R'.Hg.R' + R''.Hg.R''$$

zerfielen.

Uns interessierte die Darstellung solcher unsymmetrischer Quecksilberverbindungen der Thiophenreihe, und zwar wählten wir als erstes Beispiel das *Phenyl-quecksilber-thienyl*; bei der außerordentlichen physikalischen und chemischen Ähnlichkeit des Benzols und Thiophens war es gleichzeitig von Interesse festzustellen, ob in der Affinität dieser beiden Gruppen zu Quecksilber überhaupt ein Unterschied besteht, und welche Gruppe eventuell die größere Verwandtschaft besitzt. Bei der Einwirkung von Quecksilberchloridthiophen auf Phenylmagnesiumbromid erhielten wir ein Produkt, aus dem wir *Quecksilberdiphenyl* isolieren konnten. Die Reaktion war also nach Gleichung II verlaufen; die Phenylgruppe besitzt also eine größere Affinität zum Quecksilber als der Thienylrest. Für die Darstellung des unsymmetrischen Körpers kam demnach der umgekehrte Weg in Frage, die Einwirkung von Thienyl-magnesiumbromid auf Phenyl-quecksilberchlorid.

Zur Zeit der Ausführung dieser Versuche war eine bequeme Darstellungsmethode für Bromthiophen noch nicht bekannt.[1]) Deshalb und auch wegen der Kostbarkeit des Ausgangsproduktes lag uns daran, die Menge des nötigen Thienyl-magnesiumbromides auf ein Minimum zu beschränken.

P. Pfeiffer und Truskier[2]) haben die Gewinnung von Quecksilber-dialkylen aus Grignardverbindungen

---

[1]) Inzwischen ist in der Einwirkung von Bromcyan auf Thiophen ein bequemer Weg zur Darstellung von Bromthiophen gefunden worden; vgl. die folgende Mitteilung.
Ber. d. d. chem. G. **37**, 1125 (1904).

Digitized by Google

und Sublimat kennen gelehrt. Bei Anwendung von etwa 0,6 Mol Sublimat auf 2 Mol Phenylmagnesiumbromid erhielten sie etwa 44% der Theorie an Diphenylquecksilber, berechnet auf das im Unterschuß angewandte Sublimat. Hilpert und Grüttner[1]) konnten zeigen, daß die Reaktion über das Phenyl-quecksilber-halogenid führt, das primär entsteht und mit *überschüssigem* Phenylmagnesiumhalogenid das Quecksilberdiphenyl liefert:

$$C_6H_5MgBr \xrightarrow{HgBr_2} C_6H_5HgBr \xrightarrow{C_6H_5MgBr} (C_6H_5)_2Hg + MgBr_2. \quad (III)$$

Sie erhielten dabei eine Ausbeute von nur 40% der Theorie, woraus Grüttner[2]) schließt, daß das zweite Halogenatom im Sublimat bzw. Quecksilberbromid schwerer ersetzt wird als das erste. Bei der Darstellung der gemischten Quecksilberdialkyle nach Gleichung I verwenden daher Hilpert und Grüttner statt des theoretisch erforderlichen *einen* Mols des Alkyl-magnesiumhalogenids stets deren *vier*, und bei unserem Versuche der Darstellung des Phenyl-quecksilber-thienyls wollten wir aus den oben erwähnten Gründen diesen Überschuß nach Möglichkeit vermeiden.

Daß bei diesen Umsetzungen noch andere Faktoren eine Rolle spielen, geht z. B. daraus hervor, daß man nach Hilpert und Grüttner aus Benzyl-quecksilberbromid und 4 Mol o-Tolyl-magnesiumbromid Benzylquecksilber-o-tolyl in einer Ausbeute von 61% erhält[3]), während man aus Quecksilber-naphthylbromid auch durch einen großen Überschuß von Naphthyl-magnesiumbromid das Quecksilberdinaphthyl nur in geringen Mengen bekommen kann.[4]) Tatsächlich konnten wir aus Phenylmagnesiumbromid und Phenylquecksilberchlorid im Verhältnis 1:0,9 Mol, also mit nur einem ganz geringen Überschuß der Magnesiumverbindung, Diphenylquecksilber

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1679 (1913).
[2]) Dissertation Berlin, **1914**, 52.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **48**, 912 (1915).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1679 (1913).

Digitized by Google

leicht in einer Ausbeute von 67% der Theorie gewinnen.[1]) Demnach ist der große Überschuß an Magnesiumverbindung bei der Hilpert-Grüttnerschen Reaktion nicht notwendig.

Wir haben dann noch versucht festzustellen, warum man bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Sublimat bzw. Quecksilberbromid nach Pfeiffer und Truskier bzw. Hilpert und Grüttner so auffallend geringe Ausbeuten an Diphenylquecksilber erhält. Arbeitet man nach den gegebenen Vorschriften, so wird anfänglich das in kleinen Anteilen zugegebene Sublimat gelöst. Sublimat löst sich in Äther etwa im Verhältnis 4 : 100, die Löslichkeit von Phenyl-quecksilberhalogenid ist noch erheblich geringer, diejenige von Diphenylquecksilber beträchtlich größer. Die zunächst erfolgte Lösung beruht also offenbar darauf, daß jede kleine Menge primär gebildeten Phenyl-quecksilberhalogenids nicht zur Ausscheidung kommt, sondern sofort mit weiterer Magnesiumverbindung zu dem verhältnismäßig leicht löslichen Quecksilberdiphenyl umgesetzt wird. Sind etwa 30—40% der theoretisch nötigen Menge Sublimat zugegeben, so bringt jede weitere Zugabe eine Ausscheidung von Phenyl-quecksilberhalogenid hervor, weil infolge Anwachsens des in Lösung befindlichen Quecksilberdiphenyls die Löslichkeit des Phenylquecksilberhalogenids noch herabgesetzt ist, und weil infolge der durch Verbrauch geringer gewordenen Konzentration der Magnesiumverbindung Umsatz dieser mit dem Phenyl-quecksilberhalogenid langsamer als im Anfang erfolgt. Diese Ausscheidung pflegt im weiteren Verlauf immer größer zu werden. Zunächst gelingt es, sie nahezu wieder in Lösung zu bringen, später wird dies meist fast unmöglich, auch Erwärmen hilft dann nichts, weil sie dann die schon von Grüttner erwähnte Neigung zum Zusammenbacken zeigt. Die weitere Folge der Konzentrations-

[1]) Siehe dann auch Jones u. Werner, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1257 (1918); Zentralbl. **1919 I**, 229.

Digitized by Google

änderung der Lösung ist, daß neu zugegebenes Sublimat nun auch mit dem in größerer Konzentration vorhandenen Quecksilberdiphenyl, wieder unter Bildung von Phenyl-quecksilberchlorid, reagiert, wodurch die Ausscheidung des letzteren weiter begünstigt wird. Wir nahmen daher die Zugabe von Sublimat ganz besonders vorsichtig, d. h. in immer kleineren Anteilen vor, so daß die Menge des jeweils gebildeten Phenyl-quecksilberchlorids so gering war, daß seine Löslichkeitsgrenze möglichst nicht oder doch nicht erheblich überschritten wurde und es vor seiner Ausscheidung mit der noch vorhandenen Magnesiumverbindung reagieren konnte. Dabei konnten wir in der Tat bei Anwendung der nahezu theoretischen Menge an Sublimat aus 18,1 g Phenylmagnesiumbromid über 8,6 g Quecksilberdiphenyl erhalten, während z. B. Pfeiffer und Truskier bei Anwendung von nur 60% der theoretischen Menge Sublimat aus 28,1 g Phenyl-magnesiumbromid nur 7,5 g Diphenylquecksilber erhielten.[1])

Ist also bei der Darstellung von symmetrischen Quecksilberdialkyl- bzw. -diarylverbindungen ein erheblicher Überschuß an Grignardkörper nicht notwendig, so müssen sich bei geeigneter Arbeitsweise auch unsymmetrische Quecksilberverbindungen ohne den vierfachen Überschuß an Magnesiumverbindung gewinnen lassen; dadurch wäre auch ein eventueller Einfluß des Massenwirkungsgesetzes, den auch Hilpert und Grüttner in Rechnung stellen, ausgeschaltet. Wir haben daher Thienyl-magnesiumbromid sogar mit einem geringen Überschuß an Phenyl-quecksilberchlorid zur Reaktion gebracht und erhielten dabei ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzp. 158—160° zeigte (Quecksilberdiphenyl schmilzt bei 125°, Quecksilberdithienyl bei 198—199°). Bei weiterem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt auf 162—163°, dann

[1]) Siehe auch P. Wolf, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 65 (1913).

Digitized by Google

auf 165°. Der Schwefelgehalt lag zwischen dem des erwarteten Phenyl-quecksilber-thienyls und dem des Dithienylquecksilbers. Es schien also, als ob tatsächlich die gewünschte Verbindung entstanden war, diese sich aber beim Umkrystallisieren analog den von Hilpert und Grüttner erhaltenen unsymmetrischen Körpern in die beiden symmetrischen umlagerte. Daß dies so war, zeigte weiteres Umkrystallisieren, wobei der Schmelzpunkt schließlich bis auf 178—179° anstieg, während sich in der Mutterlauge die Anwesenheit von Quecksilberdiphenyl nachweisen ließ. Daß nicht etwa von vornherein ein Gemisch der beiden symmetrischen Verbindungen vorgelegen hat, zeigte das Verhalten eines äquimolekularen Gemisches von Quecksilberdiphenyl und -dithienyl. Dieses schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren zwar ebenfalls bei 164°, aber schon beim zweiten Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt bis auf 185° an. Die Trennung erfolgt also hier sehr viel rascher, was bei dem erheblichen Unterschied in der Löslichkeit der beiden Komponenten zu erwarten war.

Die Reindarstellung des Phenyl-quecksilber-thienyls war somit nicht gelungen, doch hatte sich gezeigt, daß das Produkt existenzfähig und *krystallin* war, im Gegensatz zu allen wenigstens einseitig mit einem aliphatischen Rest verbundenen, von Hilpert und Grüttner dargestellten gemischten Quecksilberverbindungen, die nur in flüssiger Form existieren.

Selbst wenn es gelingen sollte, die angewandte Methode so zu gestalten, daß der gemischte Körper in reiner Form erhalten wird, so leidet sie doch immer an dem Übelstand, daß man von der Größe der Affinität der verschiedenen Reste zum Quecksilber abhängig ist. Wir suchten daher nach anderen Methoden, die zugleich ein Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur gestatteten.

Es sollte nach Dimroth[1]) möglich sein, durch Reduk-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2032, 2853 (1902).

Digitized by Google

tion eines äquimolekularen Gemisches von zwei verschiedenen Alkyl-quecksilberchloriden mit alkalischer Zinnchlorürlösung zu gemischten Körpern im Sinne der Gleichung

$$R'.HgCl + R''.HgCl + Sn^{II} \longrightarrow R'.Hg.R'' + Hg + Sn^{IV}$$

zu kommen. Besonders günstig mußten die Verhältnisse liegen, wenn die Quecksilberverbindungen in Lösung zur Reaktion gebracht wurden. Von Lösungsmitteln erwies sich Pyridin als das geeignetste, da es sowohl Mono- als auch die sonst ganz unlöslichen Diquecksilberchloridverbindungen des Thiophens und seiner Derivate wie des Benzols schon in der Kälte spielend löst.[1]) Daß sich die Dimrothsche Reaktion in diesem Lösungsmittel tatsächlich gut durchführen läßt, zeigten Vorversuche mit Phenylquecksilberchlorid bzw. mit Quecksilberchloridthiophen; in beiden Fällen wurden Ausbeuten an Quecksilberdiphenyl bzw. -dithienyl in Höhe von etwa 90% erhalten. Aus Phenylquecksilberchlorid und Quecksilberchloridthiophen erhielten wir aber bei gleicher Behandlung, trotzdem sich die Reaktion bei Zimmertemperatur abgespielt hatte, eine Disproportionierung primär gebildeter unsymmetrischer Verbindung also nicht in Frage kam, lediglich ein Gemisch von Quecksilberdiphenyl und

[1]) Die Löslichkeit von Quecksilberverbindungen in Pyridin ist auch schon von anderer Seite beobachtet worden [siehe z. B. H. Lecher, Ber. d. d. chem. Ges. 53, 568 (1920)]. Dabei bilden sich anscheinend Additionsverbindungen von Pyridin und den Quecksilberverbindungen, wie sie ja von Mercurihalogeniden schon bekannt sind. Z. B. gibt 2-Quecksilberchloridthiophen beim Behandeln mit der gleichen Gewichtsmenge Pyridin eine trübe Lösung, die bald unter ziemlicher Wärmeentwicklung erstarrt. Mit der doppelten Menge Pyridin erhält man eine klare Lösung, die durch vorsichtigen Wasserzusatz schöne Nädelchen von wechselndem Schmelzpunkt liefert. Langsames Eindunsten der Lösung gab Nadeln vom Schmelzp. 107°. Dieser stieg beim Liegen an der Luft bzw. im Vakuumexsiccator merklich an. Das Produkt roch auch nach tagelangem Liegen an der Luft noch stark nach Pyridin.

Digitized by Google

-dithienyl und keinerlei Anzeichen für die Bildung des erwünschten Phenyl-quecksilber-thienyls. Somit schied dieser Weg für die Gewinnung der unsymmetrischen Verbindung aus.

Wir haben dann noch die Beobachtung des einen von uns[1]), wonach eine ganze Reihe von Quecksilberchloridthiophenen mit 2 Mol Jodnatrium bzw. Rhodannatrium unter Herausnahme von einem Mol Sublimat sich zu Quecksilberdithienylen umsetzen, in der Weise zur Gewinnung unsymmetrischer Quecksilberdithienyle zu verwenden gesucht, daß wir z. B. auf ein äquimolekulares Gemisch von 2-Quecksilberchloridthiophen und 5-Quecksilberchlorid-2-thiotolen Jodnatrium einwirken ließen, wobei sich folgende Reaktion vollziehen sollte:

$$C_4H_3S.HgCl + C_4H_2S(CH_3).HgCl + 4\,NaJ = C_4H_3S.Hg.C_4H_2S(CH_3) + HgJ_2.2\,NaJ + 2\,NaCl.$$

Wir erhielten dabei ein Krystallgemisch, daß unter dem Mikroskop deutlich Blättchen und Nädelchen erkennen ließ. Eine Trennung und genaue Charakterisierung der beiden entstandenen Körper war zwar nicht möglich; indessen spricht die Bildung eines Gemisches von zwei Körpern dafür, daß nicht das erwartete unsymmetrische Produkt, sondern die beiden symmetrischen Komponenten Quecksilberdithienyl (Blättchen) und 5,5'-Dimethyl-2,2'-quecksilberdithienyl (Nädelchen) entstanden sind.

Nach den von Frankland, Hilpert und Grüttner und uns gemachten Erfahrungen zeigen also Körper vom Typus R'HgR'' das Bestreben, in die symmetrischen Formen R'HgR' und R''HgR'' überzugehen. Im Gegensatz dazu hat das Quecksilber in sehr vielen anderen, ja in den meisten Fällen die Tendenz, unsymmetrische Verbindungen vom Typus RHgX (X = Halogen oder Säurerest) zu bilden, dies z. B. bei Merkurierungen nach

[1]) Steinkopf, diese Annalen **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921).

Digitized by Google

Dimroth[1]) Volhard[2]), K. A. Hofmann[3]), Steinkopf[4]) u. a., wobei sich der Prozeß vollzieht:

$$RH + XHgX = RHgX + HX.$$

Auch die Bildung von Alkylquecksilberhalogeniden aus Quecksilberdialkylen und Mercurihalogeniden gehört hierher:

$$RHgR + XHgX = 2RHgX,$$

wobei R ein aliphatischer, aromatischer oder Thiophenrest sein kann.

H. Lecher[5]) hat festgestellt, daß in einer Lösung von Phenylmercapto-quecksilberchlorid das Gleichgewicht vorhanden ist:

$$2C_6H_5.S.HgCl \rightleftharpoons (C_6H_5)_2Hg + HgCl_2.$$

Es wäre nicht ausgeschlossen, daß auch in Lösungen von Alkyl- bzw. Arylquecksilberhalogeniden und auch von unsymmetrischen Quecksilber-dialkylen Gleichgewichte vorlägen. Dann wäre aber dasjenige eines Alkylquecksilberhalogenids sehr stark nach der Seite der unsymmetrischen, dasjenige eines gemischten Quecksilberdialkyls sehr stark im Sinne der symmetrischen Komponente verschoben:

$$R.Hg.R + X.Hg.X \rightleftharpoons 2R.Hg.X,$$
$$2R'.Hg.R'' \rightleftharpoons R'.Hg.R' + R''.Hg.R''.$$

Im ersten Fall vollzieht sich die Reaktion schon bei gewöhnlicher Temperatur momentan und praktisch quantitativ im Sinne der Bildung des Alkylquecksilberhalogenids, im zweiten Falle verläuft sie selbst bei höherer Temperatur sehr viel langsamer. Diese Zerfallsgeschwindigkeit der unsymmetrischen Quecksilberdialkyle wird voraussichtlich bei verschiedenen Substituenten am Quecksilber verschieden groß sein. Wir haben, wenigstens in der Thiophenreihe, versucht, die Umstände zu finden, die diese Zerfallsgeschwindigkeit nach der positiven oder negativen Seite beeinflussen.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899); **35**, 2032, 2853 (1902).

[2]) Diese Annalen **267**, 176 (1892).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1340, 2696 (1900); **37**, 4459 (1904).

[4]) Diese Annalen **403**, 50 (1914); **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 569 (1920).

Digitized by Google

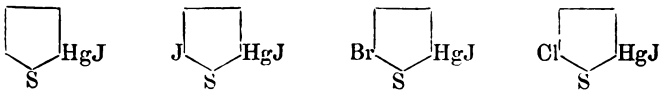
Das verschiedenartige Verhalten von Körpern der beiden Typen RHgR′ und RHgX bei gleichbleibendem R muß auf die Verschiedenheit von R′ und X zurückgeführt werden. X ist ein Halogen oder ein Säurerest (z. B. in den Acetatverbindungen); es besitzt also einen mehr oder weniger stark sauren Charakter. R′ ist ein Kohlenwasserstoff- oder Thienylrest. Auch diesen schreibt man einen mehr positiven oder mehr negativen Charakter zu. Immer bleibt aber der negative Charakter von z. B. Phenyl oder Thienyl weit hinter dem der Halogene oder der Säurereste zurück. Es scheint also, als ob der Schlüssel zu dem verschiedenartigen Verhalten von RHgR′ und RHgX in der verschieden starken Negativität von R′ bzw. X gegenüber R zu suchen sei, und zwar steigt offenbar die Stabilität unsymmetrischer Quecksilberverbindungen, je größer der Unterschied im Charakter von R und R′ bzw. R und X ist. Nach dieser Auffassung besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Körpern vom Typus RHgR′ und RHgX.

Chlor ist negativer als Brom und dieses negativer als Jod. Es müßten also Körper vom Typus RHgJ weniger beständig und den Körpern vom Typus RHgR′ ähnlicher sein als solche vom Typus RHgCl. Das trifft auch in der Tat zu. Aus Jodnatrium und 2-Quecksilberchloridthiophen erhält man neben Quecksilberdithienyl 2-Quecksilberjodid-thiophen, das sich schon bei raschem Trocknen im Exsiccator rötlich, beim Reiben auf Ton rot färbt, also Quecksilberjodid abspaltet.[1]) Stellt man es durch Aufspaltung von Quecksilber-dithienyl mit Jodquecksilber dar[2]), so zeigt es die Jodquecksilberabspaltung nur, wenn man in konz. Lösung arbeitet. Der Körper ist also offenbar recht labil, und seine Beständigkeit wird schon durch geringe Mengen von Verunreinigungen stark beeinflußt. Das 5-Quecksilberjodid-

[1]) Steinkopf u. Bauermeister, diese Annalen **403**, 62 (1914).
[2]) Steinkopf, diese Annalen **413**, 321 (1916).

Digitized by Google

2-jodthiophen[1]) zersetzt sich nicht nur z. T. beim Umkrystallisieren, sondern gibt auch beim Reiben auf Ton Quecksilberjodid ab. Das 5-Quecksilberjodid-2-bromthiophen[1]) ist etwas beständiger; es zersetzt sich erst bei Belichtung unter Rötlichfärbung. Das 5-Quecksilberjodid-2-chlorthiophen[1]) schließlich zeigt eine Quecksilberjodidabgabe erst in der Wärme, und zwar insbesondere in Chloroformlösung. Alle diese Quecksilberjodidverbindungen sind also verhältnismäßig labil gegenüber den völlig stabilen Quecksilberchloridverbindungen, offenbar infolge der geringeren Negativität des Jods gegenüber dem Chlor. Aber auch innerhalb der verschiedenen Verbindungen liegen noch Unterschiede vor: die Beständigkeit steigt in folgender Reihenfolge:



und das beweist, daß die Stabilität einer gemischten Quecksilberverbindung vom Typus RHgX nicht allein von X, sondern auch von R abhängt, derart, daß sie in den Verbindungen am größten ist, in denen der Unterschied im negativen Charakter *beider* am stärksten ausgeprägt erscheint.

Aber auch andere Reaktionen, die bisher ziemlich regellos zu sein schienen, entbehren, wenn man sie von obigem Gesichtspunkte aus betrachtet, nicht einer gewissen Gesetzmäßigkeit. Wie der eine von uns[2]) zeigen konnte, verhalten sich das Quecksilberchloridthiophen und seine Substitutionsprodukte gegen Jodnatrium und Rhodannatrium insofern verschieden, als bei Einwirkung von *zwei* Molekülen entweder nur das Quecksilberjodid- bzw. -rhodanidderivat oder nur das Quecksilberdithienyl entsteht, letzteres im Sinne folgender Gleichung, wobei Th einen Thienylrest bedeutet:

$$2\,Th.HgCl \xrightarrow{2\,NaJ} 2\,Th.HgJ \xrightarrow{2\,NaJ} Th.Hg.Th + HgJ_2 . 2\,NaJ .$$

Wenn mit 2 Molekülen Rhodannatrium ein Quecksilber-

[1]) Ebenda, S. 322, 323, 326.

[2]) Steinkopf, diese Annalen **413**, 310 (1916); **424**, 24 (1921).

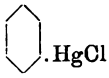
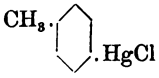
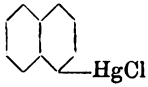
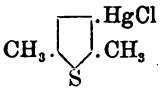
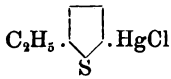
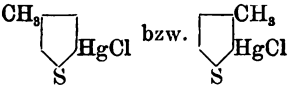
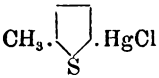
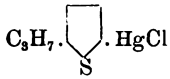
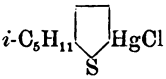
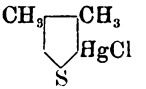
Digitized by Google

dithienylderivat entstand, so geschah dies auch mit 2 Molekülen Jodnatrium, während umgekehrt in manchen Fällen, in denen 2 Moleküle Jodnatrium ein Quecksilberdithienylderivat ergaben, 2 Moleküle Rhodannatrium nur das entsprechende Rhodanid lieferten. Aliphatische und aromatische Quecksilberchloridverbindungen gaben stets nur die Quecksilberjodid- bzw. -rhodanidverbindungen. In der Tabelle I sind die verschiedenen Quecksilberverbindungen, die bisher untersucht worden sind, hinsichtlich ihres Verhaltens gegen 2 Moleküle Rhodannatrium und Jodnatrium zusammengestellt.

Die Zusammenstellung ergibt eine Bestätigung der oben ausgesprochenen Ansicht. Alkyle haben keinen, Phenyl und Naphthyl nur einen schwach negativen Charakter. Infolgedessen ist hier der Unterschied zwischen R und X besonders groß und die Rhodanide bzw. Jodide sind durchaus beständig. Thienyl ist negativer als Phenyl, durch Alkylsubstitution wird aber der negative Charakter z. T. so geschwächt, daß die Quecksilberrhodanide bzw. -jodide des 2,5-Thioxens und 2-Äthylthiophens (Nr. 6 u. 7) ebenfalls noch beständig sind. 3-Methylthiophen bildet den Übergang; sein Quecksilberrhodanid ist noch beständig, während das Jodid schon z. T. Quecksilberjodid unter Bildung eines Quecksilberdithienyls abspaltet. Anscheinend beeinflußt die Methylgruppe in β-Stellung die Negativität des Thienylrestes stärker als in α-Stellung, denn das Quecksilberjodid des 2-Methylthiophens wandelt sich mit überschüssigem Jodnatrium schon völlig in das betreffende Quecksilberdithienylderivat um. Die Jodide der höheren Homologen, des Propyl- und Isoamylthiophens, auch des 3,4-Thioxens (Nr. 9—11) verhalten sich wie das des 2-Methylderivates; die Quecksilberrhodanide sind hier noch alle beständig. Wie das 3-Methyl-, so nimmt auch das 3-Äthylthiophen eine Zwischenstellung ein: sein Quecksilberrhodanid geht z. T. in das entsprechende Quecksilberdithienyl über. Der Einfluß der Stellung der Substituenten auf den

Digitized by Google

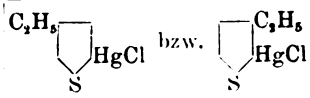
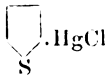
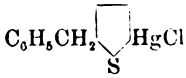
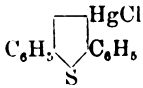
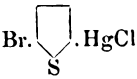
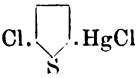
Tabelle I.

	Die HgCl-Verbindung gibt mit	2 Mol Rhodannatrium	2 Mol Jodnatrium
1	C_2C_5HgCl	Hg-Rhodanid	—
2		„	Hg-Jodid
3		—	„
4		—	„
5		Hg-Rhodanid	„
6		„	„
7		„	—
8		„	Hg-Dithienyl
9		„	„
10		„	„
11		„ [1])	„

[1]) In diesen Annalen **424**, 50 (1921), Zeile 8 von unten liegt insofern ein Schreibfehler vor, als man bei Einwirkung von nur *einem* Mol Rhodannatrium auf 2-Quecksilberchlorid-3,4-thioxen nicht ein Gemisch von Hg-Rhodanid und Hg-Dithienylderivat, sondern von Hg-Rhodanid und dem Ausgangsprodukt erhält.

Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

	Die HgCl-Verbindung gibt mit	2 Mol Rhodannatrium	2 Mol Jodnatrium
12		Hg-Rhodanid + Hg-Dithienyl [1]	—
13		Hg-Dithienyl	Hg-Dithienyl
14		„	„
15		„	„
16		„	„
17		„	„
18		„	„

Charakter des Thienylrestes ist noch etwas schleierhaft; während *eine* Methylgruppe in β-Stellung positiver wirkt als in α-Stellung, ist bei *zwei* Methylgruppen und bei einer *Äthyl*gruppe gerade das Umgekehrte der Fall. Aber die gemeinsame Wirkung der indifferenten aliphatischen Reste, die Schwächung des negativen Charakters der Thienylgruppe, äußert sich deutlich darin, daß bei ihnen alle Quecksilberrhodanidverbindungen beständig sind und von den Jodidverbindungen ein erheblicher Teil. Daß die Quecksilberrhodanidverbindungen durch-

[1] Steinkopf, diese Annalen 428, 138 (1922). — Das Rohprodukt schmolz unscharf bei 46—60° und gab mit Eisenchlorid noch Rhodanreaktion; es lag also ein Gemisch von Quecksilberrhodanid-3-äthylthiophen und Diäthylquecksilberdithienyl vor.

Digitized by Google

weg beständiger sind als die Jodide, ist erklärlich, denn Rhodan ist negativer als Jod, d. h. in den Quecksilberrhodaniden ist der Unterschied im Charakter zwischen R und X größer als bei den Jodiden, und damit muß eine größere Stabilität verbunden sein. Im nicht substituierten Quecksilberchloridthiophen (Nr. 13) ist der negative Charakter von R so groß geworden, daß auch das Rhodanid nicht mehr beständig ist. Substitution durch das ebenfalls negative Phenyl ändert daran nichts, auch nicht, wenn das Phenyl, wie beim Benzylthiophen (Nr. 14), erst durch Vermittlung einer Methylengruppe mit dem Thienyl verknüpft ist. Daß die stark negativen Halogene die Unbeständigkeit durch immer stärkeren Ausgleich im Unterschied von R und X nur noch erhöhen, wurde schon oben gezeigt.

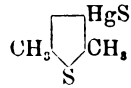
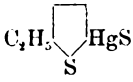
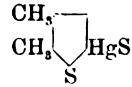
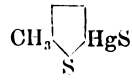
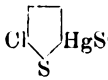
Das Verhalten der verschieden substituierten Quecksilberchloridalkyle, -aryle und -thienyle gegen Rhodannatrium und Jodnatrium ist selbstverständlich die Folge der verschiedenen Haftfestigkeit des Quecksilbers am Kohlenstoff. Dieser Bindung spricht man im allgemeinen eine recht erhebliche Festigkeit zu. Daß sie aber weitgehend vom Charakter der Substituenten abhängt, ist im vorstehenden bewiesen worden. Man hat in der durch Schwefelammonium bewirkten, schneller oder langsamer eintretenden Schwärzung durch Bildung von Quecksilbersulfid ein Mittel, um diese Haftfestigkeit messend zu verfolgen, eine Methode, die man z. B. zur Feststellung der therapeutischen Verwertbarkeit von Quecksilberpräparaten benutzt hat.[1]) Die dort angewandte Arbeitsmethode war ziemlich roh und die Angaben müssen je nach subjektiver Veranlagung in gewissen Grenzen schwanken. Wir haben nun einige Quecksilberrhodanidverbindungen und Quecksilberdithienyle mit Natriumsulfidlösung untersucht, um zu prüfen, ob die auf diese Weise bestimmte Festigkeit der C–Hg-Bindung im Einklang steht mit der mit Hilfe von Rhodan-

[1]) Müller, Schoeller u. Schrauth, Biochem. Zeitschr. 33, 398 (1911).

Digitized by Google

natrium bzw. Jodnatrium ermittelten; um dabei zu einigermaßen objektiven Befunden zu gelangen, haben wir eine colorimetrische Methode angewandt, die im versuchlichen Teil näher beschrieben ist. Die dabei erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Tabelle II. Quecksilberrhodanidverbindungen.

Angewandtes Rhodanid	Zeit bis zum Eintritt gleicher Dunkelheit	Anzahl der Platten[1])
C_6H_5HgSCN	noch nicht in 2 Std.	1
	etwa 36 Min.	1
	„ 8 „	1
	„ 140 Sek.	2
	„ 110 „	2
	75—80 „	2
	50—60 „	2
	< 30 „	2
		

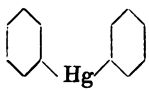
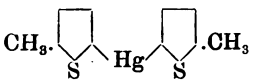
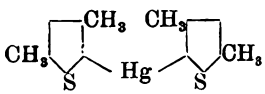
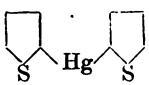
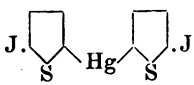
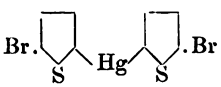
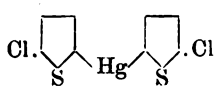
[1]) Siehe dazu den Versuchsteil.

[2]) Das Quecksilberchlorid-2,3-thioxen ist in Tabelle I nicht erwähnt, weil nicht sein Verhalten gegen Jodnatrium, sondern nur das gegen 2 Mol Rhodannatrium geprüft war.

Digitized by Google

Ein Vergleich der Tabelle I und II ergibt die völlige Übereinstimmung. Auch hiernach wächst die Labilität der C–Hg-Bindung mit steigender Negativität von R bei gleichbleibendem X, also bei Verringerung der Unterschiede beider.

Tabelle III. Quecksilberdithienyl- bzw. -diphenylverbindungen.

Angewandte Hg-Verbindung	Zeit bis zum Eintritt gleicher Dunkelheit (je 1 Platte)
	noch nicht in 5 Std.
	30½—31 Min.
	30—31 Min.
	23—24 Min.
	7½—8 Min.
	4 Min. 50 Sek.
	2 Min. 50 Sek.

Während es sich bei den in Tabelle I und II angegebenen Verbindungen um Substanzen handelte, bei denen nur *eine* Valenz des Quecksilbers an Kohlenstoff gebunden war, sind hier *beide* Valenzen des Quecksilbers mit Kohlenstoff verkettet. Die schon bekannte Tatsache,

Digitized by Google

daß bei solchen Körpern die Festigkeit der im allgemeinen recht stabilen C–Hg-Bindung durch die Art der Substituenten bestimmt wird und unter besonderen Bedingungen recht locker werden kann, findet hier ihren zahlenmäßigen Ausdruck. Insbesondere ergibt sich auch bei diesen symmetrischen Verbindungen, daß steigende Negativität der Substituenten die C–Hg-Bindung erheblich lockert, und zwar ordnen sich die Substituenten in der gleichen Reihenfolge wie in Tabelle I und II.

Die verschiedenen Umwandlungen eines Alkylquecksilberhalogenids bzw. -acetats in ein Quecksilberdialkyl nach Pesci[1]), Dimroth[2]) und Steinkopf[3]) verlaufen alle einander analog im Sinne folgender Gleichungen:

$$\begin{matrix} R.Hg.COOCH_3 \\ R.Hg.COOCH_3 \end{matrix} + 2\,Na_2S_2O_3 \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Hg + Hg(S_2O_3Na)_2 + 2\,CH_3COONa;$$

$$\begin{matrix} R.Hg.Cl \\ R.Hg.Cl \end{matrix} + Sn^{II} \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Hg + Hg + Sn^{IV};$$

$$\begin{matrix} R\ Hg.J \\ R\ Hg.J \end{matrix} + 2\,NaJ \rightarrow \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!Hg + HgJ_2.2\,NaJ,$$

d. h. es muß außer der Haftfestigkeit des Quecksilbers an X (Halogen, Rhodan, Säurerest) auch diejenige an R eine Rolle spielen, da unter Zugrundelegung obiger Formeln für die Alkylquecksilberhalogenide bzw. -acetate stets auch eine C–Hg-Bindung gelöst wird. Auffallend ist dabei, daß bei der 1. und 3. Reaktion diese Lösung der C–Hg-Bindung so leicht erfolgt unter Bildung der viel loseren Bindung des Quecksilbers an Halogen bzw. einen Säurerest und dann, daß es nicht möglich zu sein scheint, nach der Dimrothschen und Steinkopfschen Reaktion bei Verwendung von zwei verschiedenen R zu unsymmetrischen Quecksilberdialkylen zu kommen. Versuche Lechers[4]) zur Darstellung gemischter Quecksilbermercaptide durch Einwirkung eines Natrium-

[1]) Gazz. chim. Ital. **29**, I. 394 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2042 (1902).
[3]) A. a. O.
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 568 (1920).

Digitized by Google

mercaptids auf ein Arylmercapto-quecksilberchlorid nach der Gleichung

$$R'.S.HgCl + NaS.R'' = R'.S.Hg.S.R'' + NaCl$$

verliefen ebenfalls ergebnislos und lieferten statt dessen ein Gemisch der beiden symmetrischen Mercaptide. Lecher erklärt diese Tatsache durch die Feststellung, daß in einer Lösung des Phenylmercapto-quecksilberchlorids sich dieses im Gleichgewicht mit Thiophenolquecksilber befindet:

$$2\,C_6H_6.S.HgCl \rightleftarrows (C_6H_5.S)_2.Hg + HgCl_2\,.$$

Er erörtert gleichzeitig die Frage, ob vielleicht dem Phenylmercapto-quecksilberchlorid die zuerst von C. Vogt[1]) angewandte Formulierung als $(C_6H_5.S)_2Hg.HgCl_2$ zukommen kann.

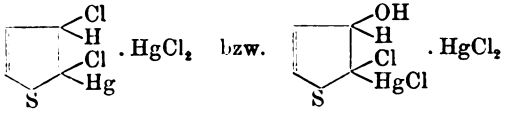
Trotz der formalen Analogie in den Arylmercaptoquecksilberchloriden und den Alkyl- (bzw. Aryl- oder Thienyl-) quecksilberchloriden kann man diese beiden Körperklassen nicht ohne weiteres miteinander vergleichen, da das Quecksilber in den ersteren nicht, in den letzteren aber mit einer Valenz an Kohlenstoff gebunden ist, wodurch ganz andere Festigkeitsverhältnisse in der Bindung entstehen. Trotzdem würde auch bei diesen die Annahme der doppeltmolekularen Formel die oben erwähnten Schwierigkeiten beheben, indem der Übergang eines Alkylquecksilberchlorids in ein Quecksilberdialkyl lediglich als eine Wegnahme des additionell gebundenen Sublimats bzw. Quecksilberjodids erscheinen würde. Danach wäre natürlich auch bei Anwendung eines Gemisches zweier verschiedener Alkylquecksilberhalogenide die Bildung eines unsymmetrischen Quecksilberdialkyls nicht möglich. Andererseits bietet aber die Formulierung der Bildung der Thienylquecksilberchloride, die, wie früher gezeigt werden konnte[2]), in

[1]) Diese Ann. **119**, 147 (1861). — S. a. K. A. Hofmann u. Rabe, Zeitschr. angew. Chem. **17**, 27, 33 (1898).

[2]) Steinkopf, diese Annalen **424**, 26 (1921).

Digitized by Google

einigen Fällen sicher, in den übrigen vermutlich über Körper vom Typus



führt, sowie mancher Umsetzungsreaktionen, z. B. der Bildung von Ketonen mit Säurechloriden, nach der bimolekularen Formel Schwierigkeiten, oder läßt doch diese Reaktionen zum mindesten recht kompliziert erscheinen. Die Frage durch Molekulargewichtsbestimmungen zu entscheiden, ist hier auch nicht ohne weiteres angängig, da diese bei organischen Quecksilberverbindungen recht unsichere Werte liefern.[1]) Trotzdem haben auch wir einige Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt und zwar mit Substanzen, die sich gegen Schwefelnatrium recht verschieden verhielten, deren C–Hg-Bindung also fester oder lockerer war. Dabei fanden wir folgende Werte:

o-Tolylquecksilberbromid:	gegen Na_2S sehr beständig;	ber. M 371, gef. M 478, 489, 453.
2-Thienylquecksilberbromid:	gegen Na_2S weniger beständig;	ber. M 362, gef. M 375, 305, 369.
5-Quecksilberchlorid-2-chlorthiophen:	gegen Na_2S unbeständig;	ber. M 355, gef. M 188, 213.
5-Quecksilberbromid-2-chlorthiophen:	gegen Na_2S unbeständig;	ber. M 397, gef. M 179, 165.
5-Quecksilberchlorid-2-bromthiophen:	gegen Na_2S unbeständig;	ber. M 397, gef. M 165, 188.

Auch diese Werte lassen an Mannigfaltigkeit nichts zu wünschen übrig, indessen scheinen sie einen gewissen Zusammenhang des gefundenen Molekulargewichts mit der Festigkeit der C–Hg-Bindung, die im Verhalten gegen Natriumsulfid ihren Ausdruck findet, derart zu zeigen, daß im Falle großer Haftfestigkeit ein über

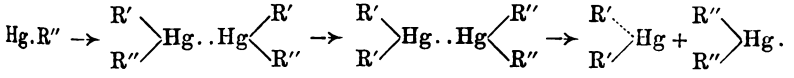
[1]) Hilpert u. Grüttner, Ber. d. d. chem. Ges. 47, 188 (1914). J. v. Braun, ebenda 491.

Digitized by Google

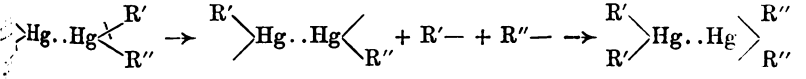
dem errechneten liegendes, im Falle geringerer Haftfestigkeit ein normales und im Falle einer sehr geringen Haftfestigkeit ein anormal tiefes Molekulargewicht gefunden wurde. Die Versuche sind noch nicht ausgedehnt genug, um sichere Schlüsse zu gestatten; sie werden von Herrn Bielenberg fortgesetzt, der gelegentlich darüber berichten wird. Jedenfalls liegt noch kein zwingender Grund vor, die monomolekulare Formel der Alkylquecksilberverbindungen durch die bimolekulare zu ersetzen.[1])

Diquecksilberchlorid-thiophene der Form $ClHg.C_4H_2S.HgCl$ sind bisher chemischen Umsetzungen noch so gut

[1]) Für den Zerfall der unsymmetrischen Quecksilberdialkyle in Gemische der beiden symmetrischen erörtern Hilpert und Grüttner, Ber. d. d. chem. Ges. 48, 910 (1915), unter Ausschluß der Annahme, daß dabei intermediär freie C- und Hg-Valenzen auftreten, die Möglichkeit, daß sich durch teilweise Assoziation Doppelmoleküle bilden, in denen die 4 Alkyle durch den Gesamtvalenzbetrag der beiden Quecksilberatome gebunden sind. Bei dem Übergang in die stabile symmetrische Form sollen zwei Kohlenwasserstoffreste ihren Platz tauschen unter gleichzeitiger Spaltung in die symmetrischen Komponenten:



Es ist nicht recht einzusehen, inwiefern sich der Übergang der zweiten in die dritte Phase ohne Auftreten freier Valenzen am C und Hg vollziehen soll. Der Wechsel der beiden Alkyle kann doch wohl nur in folgender Art gedeutet werden:

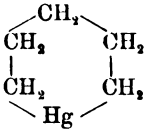


und insofern scheint uns in der Annahme des assoziierten Doppelmoleküls nur eine unnötige, vorläufig durch nichts bewiesene Komplikation vorzuliegen. Eine völlig plausible Erklärung dieser Erscheinung kann ebensowenig gegeben werden wie für eine Reihe anderer Umlagerungen, z. B. die Beckmannschen und Benzidinumlagerungen. Indessen hat die Annahme der intermediären Bildung freier Radikale heute nichts Befremdliches mehr.

Digitized by Google

wie gar nicht unterworfen worden, hauptsächlich wegen ihrer völligen Unlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln. Nun löst aber Pyridin auffallenderweise auch die Diquecksilberchloridderivate bei gewöhnlicher Temperatur recht leicht auf, so daß man darin ein geeignetes Medium besitzt, um diese Körper chemischen Reaktionen zugänglich zu machen. Offenbar liegen auch in diesen Lösungen Anlagerungsverbindungen von Pyridin an das Quecksilberderivat vor. Wir haben zunächst die Einwirkung von Rhodan- und Jodnatrium auf das 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen selbst, sowie auf sein 3-Äthyl- und 3,4-Dimethylderivat näher untersucht. Die *Mono*quecksilberchloridderivate des Thiophens, 3-Äthylthiophens und 3,4-Thioxens geben mit 2 Molekülen Jod- bzw. Rhodannatrium die entsprechenden Quecksilberdithienyle. Wenn sich die *Di*quecksilberchloridderivate analog verhielten, so lag hier ein Weg vor, um leicht zu hochgliedrigen Heteroringen zu kommen, die außer Kohlenstoff noch Quecksilber und Schwefel als Ringglieder enthielten.

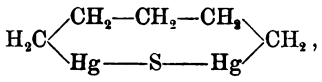
Über quecksilberhaltige Ringe wissen wir noch wenig. J. v. Braun[1]) hat ihre Darstellung zuerst versucht. Nähere Angaben verdanken wir wiederum den Arbeiten von Hilpert und Grüttner[2]), die durch Einwirkung von Natriumamalgam auf 1,5-Dibrompentan drei in ihren Reaktionen sich völlig gleich verhaltende Körper erhielten, von denen der eine bei 120°, der andere bei 41° schmolz, während der dritte flüssig war. Hilpert und Grüttner erteilen dem am höchsten schmelzenden Körper die monomolekulare Formel eines *Quecksilber-cyclopentamethylens*



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1792 (1913); 47, 490 (1914).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 186 (1914).

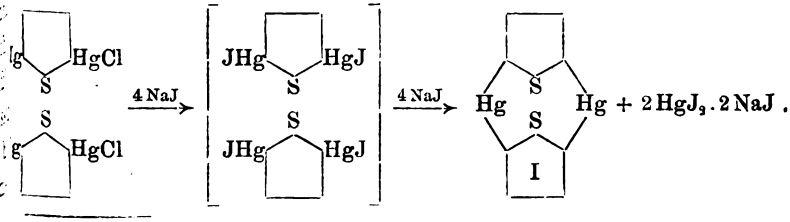
Digitized by Google

und fassen den tiefer schmelzenden und die Flüssigkeit als das 4-fach bzw. 6-fach molekulare desselben auf.[1]) Sie haben aber auch schon einen schwefel- und quecksilberhaltigen Ring, nämlich das *Pentamethylen-1,5-diquecksilbersulfid*



dargestellt.[2]) Der Körper ist sehr beständig, amorph und in den üblichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Pyridin und Anilin, unlöslich.

Bringt man die Diquecksilberchlorid-thiophene in Pyridinlösung (1:10) mit Jod- oder Rhodannatrium zusammen, so erhält man noch jod- bzw. stickstoffhaltige Körper, in denen den Analysen nach keine einheitlichen Körper vorliegen. Arbeitet man aber in der Verdünnung 1:100, so bekommt man bei Anwendung von 4 Mol der Natriumsalze leicht völlig halogen- bzw. stickstofffreie Substanzen, die ihren Analysen nach nur ebenso entstanden sein können wie die Quecksilberdithienyle aus den Quecksilberchlorid-thiophenen, nur daß die Quecksilberdithienylbildung sich hier zweimal abgespielt und zur Bildung ringförmiger Körper im Sinne z. B. folgender Gleichung geführt haben muß:

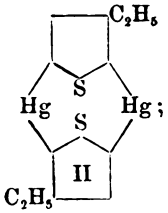


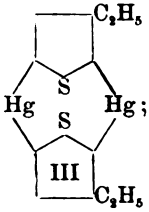
[1]) Diesen Schluß ziehen sie auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen. Wie trügerisch solche sind, ist schon früher gesagt worden. Merkwürdig erscheint es auf jeden Fall, daß der *monomolekulare* Körper den *höchsten*, der *4fach* molekulare den erheblich *tieferen* Schmelzpunkt haben und der *6fach* molekulare eine *Flüssigkeit* sein soll, während doch sonst bei Polymerisationen der Schmelzpunkt steigt.

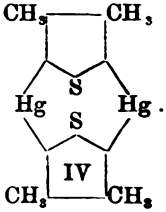
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 179 (1914).

Digitized by Google

Analog entstand aus dem 3-Äthyl-2,5-diquecksilberchlorid-thiophen ein diäthyliertes Derivat von I, für das die beiden Formeln II und III möglich sind, von denen uns Formel II als die wahrscheinlichere erscheint.







Und das 2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thioxen ergab schließlich einen Körper, dem nur die Formel IV zukommen kann. Die Körper sind als *2,5,2',5'-Diquecksilber-dithienylen* (I), *3,3'- (bzw. 4'-) Diäthyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen* (II bzw. III) und *3,4,3'.4'-Tetramethyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen* (IV) zu bezeichnen.

Die neuen Ringe sind unlöslich in allen Lösungsmitteln; infolgedessen waren Molekulargewichtsbestimmungen, die ja zudem, wie mehrfach betont, hier nicht einmal beweisend sind, nicht auszuführen. Auch für unsere Körper wäre eine doppelte oder mehrfache Molekülgröße in Betracht zu ziehen, wie das Hilpert und Grüttner für ihre quecksilberhaltigen Ringe tun. Unsere Verbindungen sind aber nicht nur quecksilberhaltige Ringe, sondern auch cyclische Sulfide. In ihnen liegt eine Kombination eines Kohlenstoff, Quecksilber und Schwefel enthaltenden 8-Rings mit einem Kohlenstoff und Quecksilber enthaltenden 10-Ring und zwei Thiophen-fünfringen vor. Während nun nach den Untersuchungen J. v. Brauns[1]) cyclische Sulfide mit nur *einem* Schwefelatom im Ring (mit Ausnahme solcher mit 4 C-Atomen) sich nur schwer bilden und außerordentlich zu Polymerisationen neigen, vollzieht sich die Bildung der verschiedenen Ringe mit 2

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 43, 545, 3220 (1910).

Digitized by Google

oder 4 Schwefelatomen derartig leicht, daß man nach v. Braun zu dem Schluß gelangen könnte, „daß bei Gegenwart von mehreren Atomen Schwefel die Bildung einer geschlossenen Kette überhaupt keine Funktion der Gliederzahl mehr ist.“ Wir haben daher vorläufig keinen Grund, eine polymolekulare Form unserer 2 Schwefelatome im Ring enthaltenden Verbindungen anzunehmen. Aber selbst wenn sie polymer wären, würde das an ihrer Ringnatur nichts ändern, und als verhältnismäßig seltene Vertreter quecksilberhaltiger Ringe sind die neuen Körper immerhin von einem gewissen Interesse.

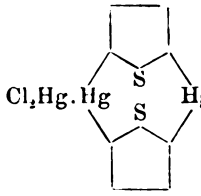
Von dem oben erwähnten Pentamethylen-1,5-diquecksilbersulfid unterscheiden sich die Diquecksilber-dithienylene dadurch, daß das Quecksilber sich nicht in unmittelbarer Bindung mit dem Schwefel befindet. Sonst aber zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit in der Beständigkeit, der Unlöslichkeit und dem amorphen Zustand beider Verbindungstypen. Diese Eigenschaften scheinen also für Quecksilber und Schwefel enthaltende Ringe eigentümlich zu sein. Die gleichen Eigenschaften besitzen übrigens auch fast alle bisher dargestellten Diquecksilberchlorid-thiophene, das 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen selbst, ferner das 2.5-Diquecksilberchlorid-3-thiotolen[1]), -3-isopropylthiophen[1]) und -3,4-thioxen[2]); nur das 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen[3]) zeichnet sich durch seinen krystallinen Zustand und seine Löslichkeit in hochsiedenden Lösungsmitteln aus. Gibt man den Alkylquecksilberhalogeniden die oben erörterte Formulierung eines Anlagerungsproduktes von Mercurihalogenid an Quecksilberdialkyl und überträgt man diese Formeln auf die Diquecksilberchlorid-thiophene, so ergibt sich folgendes Bild:

[1]) Volhard, diese Annalen **267**, 172 (1892).

[2]) Steinkopf und Bauermeister, diese Annalen **403**, 50 (1914).

[3]) Steinkopf, diese Annalen **428**, 138 (1922).

Digitized by Google



d. h. es läge dann schon in den Diquecksilberchlorid-thiophenen der Ring der Diquecksilber-dithienylene vor, und die Bildung letzterer bestünde dann ebenfalls lediglich in einer Wegnahme des additionell gebundenen Sublimats durch das Jod- bzw. Rhodannatrium. Zugleich wäre damit eine Begründung des gleichartigen physikalischen Verhaltens beider Körperklassen gegeben.

Die Theorie verlangt für die Bildung der Diquecksilber-dithienylene nach der oben angegebenen Gleichung 4 Moleküle Jod- bzw. Rhodannatrium auf 1 Molekül des Diquecksilberchlorid-thiophens. Bei der Bildung des 2,5,2′,5′-Diquecksilber-dithienylens selbst beträgt die Ausbeute nur etwa 69 Proz. (mit Jodnatrium) bzw. 40 Proz. (mit Rhodannatrium), während beim Diäthyl- und beim Tetramethylprodukt Ausbeuten von 96—97 Proz. erzielt wurden. Ob hier Gleichgewichtszustände analoger Art, wie sie von Lecher angenommen werden, vorliegen, mag dahingestellt bleiben. Unerwarteterweise wurde aber bei Anwendung von nur *zwei* Molekülen Jod- bzw. Rhodannatrium nicht, wie nach den Gleichungen

$$ClHg.C_4H_2S.HgCl + 2\,NaJ\ (bezw.\ NaSCN) = (NCS)JHg.C_4H_2S.HgJ(NCS) + 2\,NaCl$$

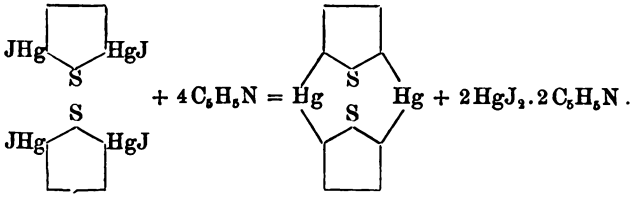
bzw.

$$2\,ClHg.C_4H_2S.HgCl + 4\,NaJ\ (bzw.\ NaSCN) = ClHg.C_4H_2S.Hg.C_4H_2S.HgCl + HgJ_2.2\,NaJ\ [bzw.\ Hg(SCN)_2.2\,NaSCN] + 2\,NaCl$$

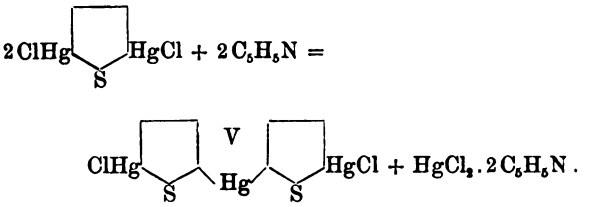
vorauszusehen, Diquecksilberjodid- bzw. rhodanidthiophen oder unter nur einmaliger Quecksilber-dithienylbildung Diquecksilberchlorid-quecksilber-dithienyl, sondern ebenfalls 2,5,2′,5′-Diquecksilber-dithienylen erhalten. Die

Digitized by Google

Reaktion ist wohl so zu deuten, daß primär tatsächlich das entsprechende Dijodid bzw. Dirhodanid entsteht, daß dieses aber entsprechend der oben begründeten Annahme von der wachsenden Labilität beim geringer werdenden Unterschied im Charakter von R und X so unbeständig ist, daß es schon unter dem Einfluß des ja bekanntermeise mit Mercurihalogeniden ebenfalls Additionsprodukte liefernden Pyridins Quecksilberjodid bzw. -rhodanid abzuspalten imstande ist:

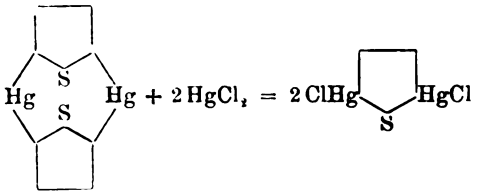


Übrigens vermag das Pyridin sogar aus dem Diquecksilber*chlorid*-thiophen unter bestimmten Bedingungen Sublimat abzuspalten. Erwärmt man nämlich konzentriertere Lösungen dieses Körpers in Pyridin, so bildet sich schon bei einer Temperatur von 70—75°, allerdings in mäßiger Ausbeute, ein Niederschlag, der sich als das durch halbseitige Quecksilberdithienylbildung entstandene *2,2'-Diquecksilberchlorid-5,5'-quecksilberdithienyl* erweist:



Versucht man andererseits den Ringkörper durch Sublimat wieder aufzuspalten, so tritt zwar bei ganz schwachem Erwärmen mit einer Lösung von 2 Mol Sublimat in Pyridin Lösung ein; Wasser scheidet aber daraus nicht das entsprechend der Gleichung

Digitized by Google



erwartete Diquecksilberchlorid-thiophen ab, sondern es ist nur 1 Mol Sublimat in Reaktion getreten unter Bildung des halbseitig aufgespaltenen Diquecksilberchlorid-quecksilber-dithienyls (Formel V). Auffallend ist dabei, daß das mit Wasser ausgefällte und dann in Pyridin völlig unlösliche 2,2′-Diquecksilberchlorid-5,5′-quecksilberdithienyl vor dem Ausfällen sich in Pyridin in Lösung befand. Vielleicht bildet sich zunächst ein lösliches Pyridinanlagerungsprodukt, das erst mit Wasser zerfällt. Daß aber mit überschüssigem Sublimat völlige Aufspaltung des Diquecksilber-dithienylenringes erfolgt, konnte am Diäthylderivat gezeigt werden, das dabei das Diäthyl-diquecksilberchlorid-thiophen lieferte. Durch Anwendung von nur 2 Molekülen Sublimat wurde auch hier, allerdings neben wenig völlig aufgespaltenem Produkt, in der Hauptsache ein unlöslicher Körper erhalten, der zwar nicht analysiert wurde, der Analogie nach aber das Diäthylderivat des Körpers von Formel V sein dürfte, so daß die Reaktion hier in den zwei erörterten Richtungen verlaufen sein dürfte.

Versuche.

Phenylmagnesiumbromid und Phenylquecksilberchlorid.

Zu 5,8 g Phenylmagnesiumbromid (1 Mol.) in 150 ccm Äther wurden 10 g Phenylquecksilberchlorid (etwa 0,9 Mol.) in kleinen Anteilen gegeben. Nach 2stündigem Stehen wurde einige Zeit zum Sieden erhitzt und dann in üblicher Weise mit 1 prozentiger Salzsäure unter Kühlung zersetzt. Die ätherische Schicht hinterließ beim Eindunsten 7,6 g = 67 Proz. der Theorie *Quecksilberdiphenyl* vom Schmelzp. 121—122°, das also fast rein war.

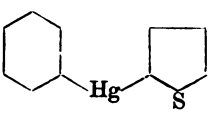
Digitized by Google

Phenylmagnesiumbromid und Sublimat.

Zu einer Lösung von 18,1 g Phenylmagnesiumbromid in 100 ccm Äther wurden 12 g (berechnet 13,5 g) fein gepulvertes, trocknes Sublimat so langsam zugegeben, daß vor Zugabe neuer Mengen möglichst keine oder nur noch wenig feste Substanz vorhanden war. Die Zugabe wurde daher gegen Ende immer mehr verlangsamt. Trotzdem verstärkte sich schließlich die Ausscheidung fester Substanz so, daß sie zuletzt nicht mehr in Lösung zu bringen war. Es wurde über Nacht stehen gelassen, am nächsten Tage einige Zeit gekocht, wobei ein Teil der festen Substanz zu einem Kuchen zusammenbuk[1]), und dann wie üblich zersetzt. Die ätherische Schicht hinterließ nach dem Eindunsten etwa 10 g feiner Nädelchen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten 7,5 g *Quecksilberdiphenyl* vom Schmelzp. 124—125°; die Mutterlauge gab beim Einengen noch reichlich 1 g des gleichen, fast reinen Produktes. Ausbeute also rund 55 Proz. der Theorie, berechnet auf das angewandte Sublimat.

Der in Äther unlösliche Teil (etwa 3,5 g) schmolz nach dem Krystallisieren aus Xylol bei 269—270°; er war bromhaltig. Wahrscheinlich lag ein Gemisch von Phenylquecksilberbromid und -chlorid vor. Mischproben beider zeigen in der Tat ähnliche Schmelzpunkte.

Versuch zur Darstellung von Phenylquecksilber-thienyl,



1. In die ätherische Lösung von Phenylmagnesiumbromid wurde 1 Mol fein gepulvertes Quecksilberchlorid-thiophen in kleinen Anteilen eingetragen. Vor neuer Zugabe wurde stets bis zum Verschwinden des Zugegebenen gewartet. Nach völliger Zugabe wurde mit 1 prozentiger Salzsäure unter Kühlung zersetzt. Die

[1]) Vgl. Grüttner, Dissertation, Berlin 1914, 46.

Digitized by Google

Ätherlösung hinterließ eine krystalline Masse, die aus Alkohol schöne, weiße Nädelchen vom Schmelzp. 124,5 bis 125° lieferte. Mischschmelzpunkt mit Quecksilberdiphenyl ebenso. Der Phenylrest besitzt also eine größere Neigung zum Quecksilber als der Thienylrest. Der Versuch wurde daher in der Weise abgeändert, daß zu einer Lösung von 7,4 g Thienylmagnesiumbromid in 50 ccm Äther 10 g Phenylquecksilberchlorid in kleinen Teilen gegeben wurde. Unter lebhafter Reaktion ging fast alles in Lösung. Zum Schluß war Erwärmen nötig. Von sehr geringen Mengen eines bräunlichen Rückstandes wurde die klare Ätherlösung getrennt und dann mit 1 prozentiger Salzsäure zersetzt. Die Ätherlösung hinterließ 7 g eines schwach gelben Produktes, das sich bis zum nächsten Tage (wohl durch Verunreinigungen) grünlich färbte. Aus warmem Alkohol silbergraue Blättchen vom Schmelzp. 158—160°. Weiteres Umkrystallisieren mit Tierkohle lieferte etwas hellere Produkte, deren Schmelzpunkt über 162—163° bis 165° bei der 3. Krystallisation anstieg.

0,2080 g Subst.: 0,1611 g $BaSO_4$.

Ber. $C_5H_5HgC_4H_3S$; S 8,88 $C_4H_3SHgC_4H_3S$; S 17,58 Gef. S 10,95

Nach dem zu hohen Schwefelgehalt und dem dauernden Ansteigen des Schmelzpunktes war anzunehmen, daß die Substanz durch Disproportionierung in die beiden symmetrischen Verbindungen, Quecksilberdiphenyl und Quecksilberdithienyl, zerfällt. In Übereinstimmung damit stieg der Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren bis auf 178—179°, und in der Mutterlauge konnte Quecksilberdiphenyl durch seinen Schmelzpunkt nachgewiesen werden. Daß zuerst mindestens in der Hauptsache tatsächlich das gesuchte Phenyl-quecksilber-thienyl und nicht ein Gemisch der beiden symmetrischen Körper vorgelegen hat, zeigt das Verhalten eines äquimolekularen Gemisches dieser beiden Körper, das nach einmaligem Umkrystallisieren allerdings auch bei 164°, nach zweimaligem aber schon bei 185° schmolz, wie es bei dem großen Unterschied in der Löslichkeit zu erwarten war.

Digitized by Google

2. 5,03 g Quecksilberchlorid-thiophen und 5,02 g Phenylquecksilberchlorid wurden in 45 g Pyridin gelöst und diese Lösung zu einer alkalischen Stannitlösung aus 4,5 g Zinnchlorür unter Rühren zutropfen gelassen. Nach 1 stündigem Stehen wurde vom Ausgefallenen abgesaugt. Aus dem Filtrat fielen mit Wasser 4,2 g einer Substanz vom Schmelzp. 117—125° aus, der bei einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sofort auf 170—171° und bei nochmaligem Umkrystallisieren auf 179—180° stieg, während sich aus der ersten alkoholischen Mutterlauge mit Wasser ein Körper vom Schmelzp. 115—116° ausfällen ließ. Aus dem Rückstand wurde durch Auslaugen mit heißem Alkohol 1 g einer Substanz vom Schmelzpunkt 179—182° erhalten. Durch Behandeln mit Sublimat in acetonischer Lösung ließ sich der höher schmelzende Körper in Quecksilberchloridthiophen, der tiefer schmelzende in Phenylquecksilberchlorid überführen. Aus dem ganz andersartigen Verhalten beim Umkrystallisieren geht hervor, daß sich kein Phenyl-quecksilber-thienyl gebildet, sondern von vornherein ein Gemisch von Quecksilberdiphenyl und -dithienyl vorgelegen hat.

Quecksilberdiphenyl.

Eine Lösung von 6,2 g Phenylquecksilberchlorid in 40 ccm Pyridin wurde unter Rühren zu einer solchen von 2,5 g Zinnchlorür in 5 ccm Wasser und so viel 30prozentiger Natronlauge, daß Lösung eintrat, gegeben. Nach einigem Stehen wurde vom Ausgeschiedenen abfiltriert, dies getrocknet und ihm mit heißem 95prozentigem Alkohol das Quecksilberdiphenyl entzogen. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten 3,1 g = 90 Proz. der Theorie vom Schmelzp. 124—125°.

2,2'-Quecksilberdithienyl.

Zu einer Lösung von 4 g Zinnchlorür in 10 ccm Wasser und Natronlauge bis zur Lösung werden wie oben 6,4 g Quecksilberchloridthiophen, in 25 ccm Pyridin

Digitized by Google

gelöst, gegeben. Aufarbeitung wie beim Quecksilberdiphenyl. Bei Verwendung einer sehr konz. Stannitlösung bilden sich im Filtrat meist 2 Schichten. Aus der oberen fällt mit Wasserzusatz noch eine erhebliche Menge des Reaktionsproduktes aus. Ausbeute an Quecksilberdithienyl 3,0 g = 90 Proz. der Theorie. Schmelzpunkt 195—196°.

Quecksilberchlorid-3-thiotolen und 2 Mol Jodnatrium.

Zu einer Lösung von 3,5 g Quecksilberchlorid-3-thiotolen in 30 ccm Aceton wurde eine solche von 3,2 g Jodnatrium in 20 ccm Aceton gegeben. Am nächsten Morgen wurde mit Wasser versetzt, der ausfallende weiße Körper abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 2,5 g. Aus ziemlich viel Alkohol weiße Nädelchen, die bei etwa 100° sintern und bei 108—109° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen, die erst bei etwa 116° klar wird. Der Körper ist jodhaltig.

0,3895 g Subst.: 0.1898 g Hg. — 0,3444 g Subst. 0,3062 g $BaSO_4$.

	Ber. $C_{10}H_{10}S_2Hg$;	C_5H_3JSHg;	für ein 50 prozentiges Gemisch beider	Gef.
Hg	50,76	47,17	48,96	48,74
S	16,25	7,55	11,90	12,19.

Es lag also ein Gemisch von Dimethylquecksilber-dithienyl und Quecksilberjodid-3-thiotolen vor.

Colorimetrische Methode zur Messung der Abspaltungsgeschwindigkeit von Quecksilbersulfid.

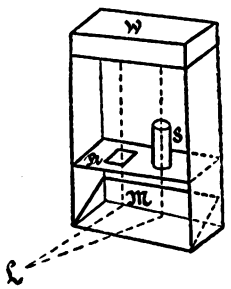
Von einer Lichtquelle *L* kommendes Licht (siehe Figur) wird von einer Milchglasscheibe *M* reflektiert und geht durch eine als Testobjekt dienende, schwach belichtete und entwickelte photographische Platte *Pl* (bei größeren Reaktionsgeschwindigkeiten wurden 2 Platten übereinander gelegt) und das mit der zu untersuchenden Lösung beschickte Röhrchen *S*; der optische Würfel *W* führt beide Strahlen zur vergleichenden Beobachtung

Digitized by Google

den Augen zu. Es wird der Zeitpunkt bestimmt, an dem beide Objekte gleich stark grau gefärbt erscheinen.

Das Quecksilbersulfid muß in möglichst fein verteilter Form ausfallen, damit es genügend lange in der Lösung schwebend bleibt. Davon ist die Genauigkeit der Messung weitgehend abhängig, da eine am Boden liegende Schicht wesentlich mehr Licht absorbiert als die gleiche Menge in suspendierter Form. Deshalb wurde mit sehr verdünnten Lösungen gearbeitet. Selbstverständlich muß die Temperatur bei einer Versuchsserie konstant sein.

Es wurde folgendermaßen gearbeitet: 10 ccm Pyridin wurden mit 1 ccm 10 prozentiger Natriumsulfidlösung versetzt. Zum Temperaturausgleich wurde 15 Minuten stehen gelassen und dann 0,5—1,0 ccm einer Lösung von 0,05 g der zu untersuchenden Substanz in 10 ccm Pyridin zugegeben, so daß Substanzmengen von 0,0025—0,005 g zur Untersuchung kamen. Von diesem Zeitpunkt bis zum Eintritt gleicher Dunkelheit von Lösung und Testobjekt wurde mittels Stoppuhr gemessen. Natürlich haben diese Messungen keine absolute, sondern nur vergleichende Bedeutung.



2,5',2,5'-Diquecksilber-dithienylen (Formel I, S. 63).

Das verwendete 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen wurde zur Entfernung von eventuell noch vorhandener Monoquecksilberchloridverbindung 10 Stunden im Soxhlet mit Alkohol extrahiert. Es löste sich fast völlig in Pyridin, enthielt also nur Spuren von Verunreinigungen, von denen beim Versuch durch Filtrieren getrennt wurde.

0,6845 g Subst.: 0,4955 g Hg.

C_4H_2ClSHg Ber. Hg 72,35
Gef. Hg 72,38.

Digitized by Google

1. *Mit 4 Mol Jodnatrium*: Zu einer Lösung von 8 g 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen in 800 ccm reinem Pyridin wurde unter sehr kräftigem Turbinieren eine solche von 10 g (= 4 Mol) Jodnatrium in 800 ccm Pyridin tropfenweise innerhalb 6 Stunden zugegeben. Als in etwa 15 Minuten 50 ccm der Jodnatriumlösung zugeflossen waren, entstand eine Trübung, die im Laufe der nächsten 15 Minuten zu einem Niederschlag wurde. Nach völliger Jodnatriumzugabe wurde weitere 45 Minuten turbiniert. Der entstandene Niederschlag wurde dann abgesaugt, zur völligen Entfernung des Pyridins, das ihm hartnäckig anhaftet, längere Zeit mit Wasserdampf behandelt, wieder abgesaugt und mit heißem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° 2,05 g = 50 Proz. der Theorie an *2,5,2',5'-Diquecksilber-dithienylen*. Der Körper ist völlig halogenfrei; er ist nicht krystallinisch und in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in Pyridin, unlöslich. Bei 330° ist er noch nicht geschmolzen.

0,5006 g Subst.: 0,8535 g Hg. — 0,4032 g Subst.: 0,3252 g $BaSO_4$.

$C_8H_4S_2Hg_2$	Ber.	Hg 70,92	S 11,34
	Gef.	„ 70,62	„ 11,06.

2. *Mit 2 Mol Jodnatrium*: 1 g Diquecksilberchlorid-thiophen in 100 ccm Pyridin wurde in völlig gleicher Weise mit einer Lösung von 0,75 g (= 2 Mol) Jodnatrium in 80 ccm Pyridin behandelt. Es entstand wiederum völlig halogenfreies *Diquecksilber-dithienylen* in einer Ausbeute von 0,37 g = 72 Proz. der Theorie.

0,1729 g Subst.: 0,1216 g Hg.

$C_8H_4S_2Hg_2$	Ber.	Hg 70,92
	Gef.	„ 70,34.

3. *Mit 2 Mol Rhodannatrium*: Angewandt wurden 2,0 g Diquecksilberchlorid-thiophen in 200 ccm Pyridin und 0,68 g = 2 Mol Rhodannatrium in 70 ccm Pyridin. Arbeitsweise und Aufarbeitung war der mit Jodnatrium völlig gleich. Es resultierte als halogen- und stickstoff-

Digitized by Google

freier Körper *Diquecksilber-dithienylen* in einer Ausbeute von 0,25 g = 24,5 Proz. der Theorie.

0,0914 g Subst.: 0,0648 g Hg.

$C_8H_4S_2Hg_2$ Ber. Hg 70,92
Gef. „ 70,91.

Die Mutterlauge gab mit weiterem Rhodannatrium reichliche Mengen eines flockigen Niederschlages. Bei Anwendung von 4 Mol Rhodannatrium erhöhte sich die Ausbeute an Diquecksilber-dithienylen auf 40 Proz. der Theorie. Die Mutterlauge gab dann mit weiterer Rhodannatriumlösung gleicher Konzentration keinen Niederschlag mehr, wohl aber mit einer Lösung der doppelten Konzentration.

2,2'-Diquecksilberchlorid-5,5'-quecksilber-dithienyl
(Formel V).

1. *Aus 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen*: Eine Lösung von 10 g 2,5-Diquecksilberchlorid-thiophen in 50 g Pyridin wurde im Ölbade erhitzt. Bei 70—75° (Bad) fiel ein flockiger Niederschlag aus, der sich bei weiterem halbstündigen Erhitzen auf 100° nur wenig vermehrte. Er wurde wie bei der Darstellung des Diquecksilberdithienylens weiter behandelt. Das *2,2'-Diquecksilberchlorid-5,5'-quecksilberdithienyl* war ein nicht völlig rein weißer Körper, in Pyridin und den übrigen Lösungsmitteln unlöslich und bei 325° noch nicht geschmolzen.

0,1827 g Subst.: 0,0652 g AgCl. — 0,1753 g Subst.: 0,1028 g $BaSO_4$.

$C_8H_4Cl_2S_2Hg_3$ Ber. Cl 8,50 S 7,66
Gef. „ 8,82 „ 8,04.

Lösungen von Diquecksilberchlorid-thiophen im Verhältnis 1:40 bis 1:100 bilden selbst in siedendem Pyridin keinen Niederschlag. Bei einer Konzentration 1:10 trat bei 82°, bei einer solchen 1:20 bei 100° Niederschlagsbildung und bei einer solchen 1:30 bei 100° nur sehr schwache Trübung auf.

Digitized by Google

2. *Aus 2,5,2',5'-Diquecksilber-dithienylen*: Eine Suspension von 0,2 g Diquecksilber-dithienylen in 20 ccm Pyridin wurde zur guten Verteilung 20 Minuten turbiniert, und dann eine Lösung von 0,2 g (= 2 Mol) Sublimat in 20 ccm Pyridin dazugegeben und kräftig turbiniert. Lösung trat bei Zimmertemperatur nicht ein. Als aber die Temperatur nur bis auf 30° erhöht wurde, ging nach $^1/_2$ Stunde, wohl infolge besserer Benetzung oder einer geringen Löslichkeit, alles bis auf Spuren in Lösung. Nach dem Filtrieren wurde die hellgelbe Lösung mit Wasser versetzt und der sofort ausfallende Niederschlag wie oben weiterbehandelt. Der resultierende Körper, der Analyse nach *Diquecksilberchlorid-quecksilber-dithienyl*, ist ein graues Pulver, halogenhaltig und, einmal ausgefällt, in Pyridin und den sonstigen Lösungsmitteln nicht mehr löslich. Ausbeute 0,21 g = 35 Proz. der Theorie. Es enthielt 1,07 Proz. anorganischer Verunreinigung; die Analyse ist auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

3,821 mg Subst.: 1,42 g AgCl.

$C_8H_4Cl_2S_2Hg_3$ Ber. Cl 8,50
Gef. „ 9,18.

3,3'-(oder 4'-)Diäthyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen
(Formel II oder III).

2,75 g durch Krystallisation aus Nitrobenzol gereinigtes 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen[1]) wurden in 275 ccm Pyridin gelöst und dazu unter kräftigem Turbinieren eine Lösung von 3,1 g (= 4 Mol) Jodnatrium in 300 ccm Pyridin in $5^1/_2$ Stunden gegeben. Schon nach kurzer Zeit begann Ausscheidung eines flockigen Niederschlags. Aufarbeitung wie beim nicht äthylierten Produkt. Das *Diäthyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen* ist ein halogenfreies, gelbliches Pulver, unlöslich in allen Lösungsmitteln. Bei 250° schwärzt es sich; bei 310 bis

[1]) Steinkopf, diese Annalen 428, 138 (1922).

Digitized by Google

315° tritt Zersetzung ein. Ausbeute 1,43 g = 97 Proz. der Theorie.

0,3755 g Subst.: 0,2400 g Hg, 0,2777 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}S_2Hg_2$	Ber.	Hg 64,52	S 10,32
	Gef.	„ 63,92	„ 10,14.

Aufspaltung des Diäthyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylens.

1. *Mit 2 Mol Sublimat*: Werden 0,2 g des Diäthyl-diquecksilber-dithienylens in 10 ccm Pyridin suspendiert und 0,2 g (= 2 Mol) Sublimat in 10 ccm Pyridin dazugegeben, so tritt bei Zimmertemperatur bei halbstündigem Turbinieren keine Lösung ein, während bei 35 bis 45° (Bad) alles bis auf Spuren in Lösung geht. Wasser fällt aus der filtrierten Lösung einen weißen Niederschlag, der nach der üblichen Reinigung in Pyridin und heißem Nitrobenzol nur zum geringen Teil löslich ist. Der lösliche Anteil erweist sich durch seinen bei 296—298° liegenden Schmelz- bzw. Zersetzungspunkt als fast reines 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen. Der unlösliche Teil ist bei 320° noch nicht geschmolzen. Der Analogie nach dürfte er *Diäthyl-2,2'-diquecksilberchlorid-5.5'-quecksilberdithienyl*, $ClHg.C_4HS.(C_2H_5).Hg.(C_2H_5).C_4HS.HgCl$, gewesen sein.

2. *Mit überschüssigem Sublimat*: Als eine Pyridinlösung des Diäthyl-diquecksilber-dithienylens mit etwa 4 Mol Sublimat in Pyridin behandelt wurde, traten äußerlich die gleichen Erscheinungen wie bei der Aufspaltung mit 2 Mol ein. Das Reaktionsprodukt ließ sich aber vollkommen in Pyridin bzw. heißem Nitrobenzol lösen und erwies sich auch durch den bei etwa 300° liegenden Zersetzungspunkt als 2,5-Diquecksilberchlorid-3-äthylthiophen.

3,4,3',4'-Tetramethyl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen (Formel IV).

3,0 g 2,5-Diquecksilberchlorid-3,4-thioxen[1]) und 3,3 g (= 4 Mol) Jodnatrium in 300 ccm Pyridin wurden wie

[1]) Diese Annalen **413**, 327 (1916).

Digitized by Google

oben in 3 Stunden zusammengegeben und dann noch 2 Stunden weiter turbiniert. Nach 10 Minuten entstand eine Trübung, nach weiteren 10 Minuten ein deutlicher Niederschlag. Der wie sonst aufgearbeitete Niederschlag war halogenfrei und unlöslich in allen Lösungsmitteln. Beim Erhitzen trat bei 310° Schwärzung ein. Ausbeute an *3,4,3',4'-Tetramethgl-2,5,2',5'-diquecksilber-dithienylen* 1,53 g = 96 Proz. der Theorie.

0,4012 g Subst.: 0,2560 g Hg, 0,3093 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}S_2Hg_2$	Ber. Hg 64,52	S 10,32
	Gef. „ 63,81	„ 10,57.

Beim Versetzen einer Lösung des Körpers in Pyridin mit Sublimat tritt bei Zimmertemperatur keine Reaktion, bei etwa 40° (Bad) aber sofort Lösung ein.

XVI. Beiträge zur Frage der Konstitution des Thiophens;

von *Wilhelm Steinkopf.*

(Experimentell mitbearbeitet von *Halvard Augestad-Jensen* und *Hans Donat.*)

(Eingegangen am 21. September 1922.)

Thiophen und seine Derivate sind dem Benzol und seinen Abkömmlingen sowohl in manchen physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Geruch), wie auch im chemischen Verhalten auffallend ähnlich. Wie aber alle bisher für das Benzol aufgestellten Formeln seinen Eigenschaften nicht völlig gerecht werden, so ist dasselbe bei den dem Thiophen zuerteilten Formeln der Fall. Die für das Benzol aufgestellten Formeln sollen vor allem den „grundsätzlichen" Unterschied zwischen den aroma-

Digitized by Google

tischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen zum Ausdruck bringen. Man erblickt im Benzol trotz der nach der Kekuléschen Formel vorhandenen 3 Doppelbindungen einen gesättigten Körper, der, wenigstens unter normalen Bedingungen, Brom nur sehr schwer addiert und von Permanganat nur langsam oxydativ gespalten wird. Indessen ist es in diesen Eigenschaften von den aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen nur graduell, nicht prinzipiell verschieden, denn wie Luther und Goldberg[1]) gezeigt haben, vermag es bei Abwesenheit von Sauerstoff Chlor und Brom fast momentan zu addieren, und bei Anwendung angesäuerter Permanganatlösung wird es nach Wieland[2]) schon bei gewöhnlicher Temperatur recht leicht angegriffen. Daß schließlich Benzol bei Gegenwart von Platin oder Palladium[3]) leicht hydriert wird, ist bekannt. Immerhin bleibt ein gradueller Unterschied zwischen dem Benzol und den Olefinen bestehen, und wenn man berechtigt ist, dies in der Formel des Benzols zum Ausdruck zu bringen, etwa durch Anwendung der Thieleschen Theorie der Partialvalenzen, so muß man auch in der Thiophenformel die — vorzugsweise ebenfalls graduellen — Unterschiede, die es gegenüber dem Benzol aufweist, in einer besonderen Formulierung zum Ausdruck bringen dürfen.

Der Unterschied im Verhalten von Benzol und Thiophen liegt in der erheblich größeren Reaktionsfähigkeit des letzteren, so daß manche Reaktionen des Thiophens dem Benzol zwar auch eigen sind, aber beim Thiophen sehr viel intensiver verlaufen, während andere Thiophenumsetzungen beim Benzol ganz ausbleiben. Zu den ersteren gehört z. B. die Sulfonierung, Nitrierung, die Einwirkung von Halogen und die Ketonbildung mit Hilfe von Säurechloriden und Phosphorpentoxyd, die in der

[1]) Phys. Chem. **56**, 34 (1906).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2616 (1912).

[3]) Willstätter und Hatt, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1471 (1912); Wieland, ebenda S. 2616.

Digitized by Google

Thiophenreihe schon auf dem Wasserbade, in der Benzolreihe erst bei etwa 200° verläuft.[1]) Zu den letzteren zählt die direkte Mercurierung mit *Sublimat*, die bisher nur beim Thiophen, nicht aber beim Benzol und seinen Homologen durchgeführt ist[2]), sowie insbesondere die Chlorierung und Bromierung mit Hilfe von Acetchlor- bzw. -bromamid.[3]) Nach den Untersuchungen von A. Wohl[4]) beweist das Verhalten des Thiophens, daß es entgegen dem Benzol, wenigstens gegenüber Acetbromamid, als *ungesättigter* Körper reagiert, und daß es mindestens ein reaktiv beeinflußtes Wasserstoffatom besitzt, das, nach der primären Anlagerung des Acetbromamids zu einer Molekülverbindung, imstande ist, unter Bildung von Bromthiophen einerseits und Acetamid andererseits mit dem Brom seinen Platz zu tauschen.

Wir haben nun im *Bromcyan* ein weiteres Mittel gefunden, um Thiophen recht glatt in ein Monobromprodukt überzuführen.

Daß Bromcyan Wasserstoffatome durch Brom substituieren kann, ist an sich nicht neu. Nach Merz und Weith[5]) lassen sich Benzol und Naphthalin, allerdings erst bei Temperaturen oberhalb 200°, in Brombenzol bzw. Brom-naphthalin überführen. Schon bei 130° reagiert nach Scholl und Nörr[6]) Phenol unter Bildung

---

[1]) Lecher, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2664 (1913). — Steinkopf, diese Annalen **413**, 343 (1916). — Steinkopf und Schubart, diese Annalen **424**, 1 (1921).

[2]) Volhard, diese Annalen **267**, 176 (1892). — Steinkopf und Bauermeister, diese Annalen **403**, 50 (1914). — Steinkopf, diese Annalen **413**, 310 (1916); **424**, 23 (1921). Mit Quecksilberacetat läßt sich auch Benzol merkurieren, allerdings zum Unterschied von Thiophen, das damit schon auf dem Wasserbade reagiert, erst bei 120° im Rohr. Dimroth, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2154 (1898); **32**, 758 (1899).

[3]) Steinkopf und Otto, diese Annalen **424**, 61 (1921).

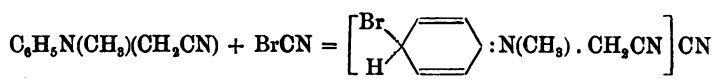
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 51 (1919).

[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 746 (1877).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1555 (1900).

Digitized by Google

von p-Bromphenol. Wie wir fanden, läßt sich diese Reaktion schon beim Erhitzen der Komponenten auf dem Wasserbade durchführen. Schließlich erhielt v. Braun[1]) bei der Einwirkung von Bromcyan auf aromatische Abkömmlinge des Amido-acetonitrils beim Erhitzen auf dem Wasserbade in Parastellung kernbromierte Produkte. Da freies Brom dieselben Körper erzeugt, nimmt er an, daß das Bromcyan analog freiem Brom wirke, und formuliert die Reaktion z. B. in folgender Weise:



$$\longrightarrow [Br.C_6H_4.N(CH_3).CH_2CN \ldots H]CN.$$

Nun wirkt bekanntlich freies Brom selbst in der Form des außerordentlich verdünnten Bromwassers schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Phenol unter quantitativer Bildung von *Tri*bromphenol ein, während man aus Bromcyan und Phenol selbst bei 130° nur *Mono*bromphenol erhält. Ebenso liefert freies Brom in sehr verdünnter Eisessig- oder Benzollösung selbst unter Kühlung mit Thiophen in der Hauptsache *Di*bromthiophen; arbeitet man ohne Verdünnungsmittel, so erhält man tri- und tetrabromierte Produkte. Im Gegensatz dazu gibt Bromcyan mit Thiophen selbst bei der Temperatur des siedenden Wasserbades zum weitaus größten Teile *Mono*- und nur in geringer Menge *Di*bromthiophen, während höher bromierte Produkte gar nicht entstehen. Das zeigt also, daß die Art der Wirkung hier offenbar eine andere ist.

Es besteht nun eine weitgehende Analogie in der Wirkung des Acetbromamids und des Bromcyans, mit dem Unterschied, daß letzteres erst bei höherer Temperatur reagiert als Ersteres. Gesättigte Körper, wie *Bromäthyl* und *Äthylenbromid*, werden nicht bromiert, ebenso ungesättigte Körper, die kein reaktionsfähiges

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 41, 2100 (1908).

Digitized by Google

Wasserstoffatom besitzen, z. B. *Zimtsäureester* und *Fumarsäureester*. Auch *Chinon*, das zwar besonders zur Bildung von Molekülverbindungen neigt, dessen Wasserstoffatome aber sich an echten olefinischen Doppelbindungen befinden und daher keine besondere Reaktionsfähigkeit zeigen, wird durch Bromcyan selbst bei 100° nicht angegriffen. Es wurde stets so gearbeitet, daß mit 20 Proz. mehr als einem Mol Bromcyan etwa 10 Stunden auf 90—100° erhitzt wurde. Bromäthyl wurde im Druckrohr zur Reaktion gebracht.

Dagegen werden Verbindungen, die ungesättigt sind, und über ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom verfügen, mehr oder weniger leicht in Bromsubstitutionsprodukte übergeführt. Dazu gehört außer dem Thiophen der *Acetessigester*, das *Phenol*, *Malonsäureester*, *Acetophenon* und *Acetothienon*. Die beiden ersten werden ja auch von Acetbromamid bromiert, während Malonsäureester davon nicht angegriffen wird, was nach Wohl begreiflich ist, da der Ester gegen Permanganat in der Kälte beständig ist[1]) und, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, nur ganz minimale Mengen von Enol aufweist.[2]) Die Reaktion mit Bromcyan vollzieht sich aber bei etwa 100° und es ist nicht ausgeschlossen, daß bei höherer Temperatur das Keto-Enolgleichgewicht mehr nach der Enolseite verschoben ist, wie das ja auch in anderen Fällen, z. B. beim α- und β-Dibenzoyl-bernsteinsäureester, eintritt.[3]) Aber auch ohne dies (tatsächlich erhält man mit Malonsäureester auch bei 100° keine Eisenchloridreaktion) kann bei den verschärften Reaktionsbedingungen der höheren Temperatur sehr wohl die geringe Menge Enol reagieren und dadurch aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Übrigens verläuft auch mit Bromcyan die Bromierung sehr viel schwieriger als beim Acetessig-

[1]) A. Wohl, Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 2284 (1907).

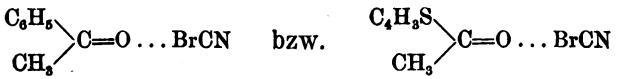
[2]) K. H. Meyer, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2865 (1912).

[3]) Henrich, Theorien der organischen Chemie, Braunschweig 1921, S. 241.

Digitized by Google

ester, in Übereinstimmung mit seinem Verhalten gegen Acetbromamid.

Man darf also wohl annehmen, daß die Bromierung mit Bromcyan und Acetbromamid analog verläuft, d. h. daß auch Bromcyan sich primär zu einer Molekülverbindung an den ungesättigten Körper anlagert und dann sein Brom gegen ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom austauscht. Einen Beweis für die Annahme intermediär gebildeter Molekülverbindungen erblicke ich darin, daß mit solchen Körpern, die sich bromieren ließen, stets, und zwar schon bei verhältnismäßig tiefer Temperatur, intensive Braun- oder Violettfärbungen eintraten, während in den übrigen Fällen sich die Lösungen höchstens schwach gelblich färbten. So erklärt sich auch die Reaktionsfähigkeit des Bromcyans gegen Acetophenon und Aceto-thienon. Die Neigung zur Bildung von Molekülverbindungen ist bei Ketonen bekannt. Es wären also den mit Bromcyan primär entstehenden Verbindungen die Formeln



zuzuschreiben. Nach der Halochromietheorie von P. Pfeiffer wird dabei die Affinität des Sauerstoffs so stark beansprucht, daß am Carbonylkohlenstoff freie Affinität auftritt. Durch die verfügbare Valenzkraft werden die am Carbonylkohlenstoff sitzenden C-Atome, also auch die der Methylgruppen, stärker gebunden werden, wodurch wiederum diese Kohlenstoffatome die an ihnen sitzenden Wasserstoffatome nicht mehr genügend kräftig festhalten können, so daß dieselben gelockert und damit reaktionsfähig werden. Wir haben somit die von Wohl geforderten Vorbedingungen: ungesättigten Charakter und reaktionsfähige Wasserstoffatome.

Acetessigester verhält sich übrigens insofern gegen Bromcyan anders als gegen Acetbromamid, als mit letzterem nach Wohl das α-Bromprodukt, mit ersterem aber

Digitized by Google

ausschließlich der γ-Bromacetessigester entsteht. Man könnte das in der Weise deuten, daß Acetbromamid, zumal in ätherischer Lösung, in der Wohl arbeitet und in der ja Acetessigester eine besonders hohe Gleichgewichtskonstante besitzt[1]), zunächst mit der Doppelbindung der Enolform in Reaktion tritt. Dadurch wird ein erheblicher Teil der an der Doppelbindung befindlichen freien Affinität vom Acetbromamid gebunden und das am C-Atom der Doppelbindung sitzende Wasserstoffatom gelockert und dadurch so reaktionsfähig gemacht, daß es sich gegen das Brom austauschen kann:

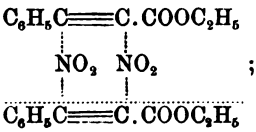
$$CH_3C(OH)=CH.COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3C(OH)=CBr.COOC_2H_5$$
$$\quad\quad\quad

einer Temperatur von etwa 30° auftritt. Bei der Aufarbeitung mit Wasserdampf resultiert aber statt des erwarteten Bromsubstitutionsproduktes dasselbe *Indenoxybromid*, das Krämer u. Spilker[1]) aus dem Indendibromid durch Kochen mit verdünntem Alkohol und Pope und Read[2]) aus Inden und Bromwasser erhalten haben. Da eine Spaltung des Bromcyans in Brom und Cyan und eine Anlagerung des so entstandenen Broms an die Doppelbindung unter primärer Bildung des Indendibromids bei der tiefen Temperatur von 80—90° nicht in Frage kommt, kann ich mir den Vorgang vorläufig nur so erklären, daß aus noch unbekannten Gründen die Inden-Bromcyan-Molekülverbindung in ähnlicher Weise in ein echtes Additionsprodukt übergegangen ist, wie nach Wieland und Wagner[3]) die Molekülverbindung des

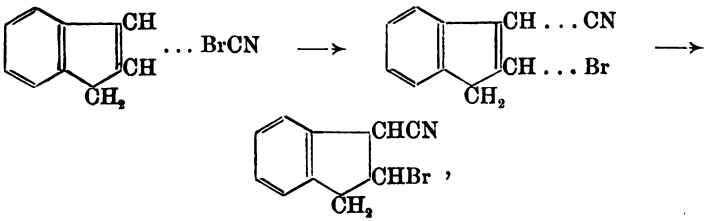
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3276 (1890).

[2]) Journ. chem. Soc. **99**, 2072 (1911).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1343 (1920). Die Molekülverbindung von Phenyl-propiolsäureester und NO_2 ist allerdings farblos und entspricht nach Wieland der Formel



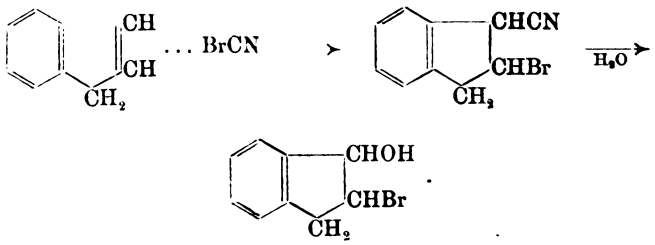
sie zerfällt im angedeuteten Sinne in Dinitro-zimtsäureester und Phenyl-propiolsäureester. Vielleicht müßte daher die für das Inden auf der folgenden Seite angegebene Gleichung in folgender Weise aufgelöst werden:



wonach der Addition des Bromcyans im Thieleschen Sinne an die Partialvalenzen der Äthylenbindung Bildung einer Molekülverbindung im Pfeifferschen Sinne durch Addition des Bromcyans an die Gesamtrestaffinität des ungesättigten Indenkomplexes vorausginge.

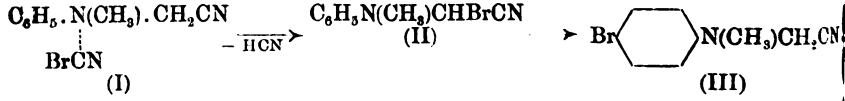
Digitized by Google

Phenylpropiolsäureesters und Stickstoffdioxyds sich zum α,β-Dinitro-zimtsäureester umformt. Durch Hydrolyse dürfte dann aus dem Bromcyanid das Oxybromid entstanden sein:



Der Erscheinung soll weiter nachgegangen werden.

Die oben erwähnte Bromierung des Phenyl-methyl-amidoacetonitrils nach v. Braun dürfte in derselben Weise verlaufen, d. h. unter primärer Bildung einer Molekülverbindung. Dabei braucht man aber nicht eine primäre Umlagerung des tertiären Amins in eine chinoide Form anzunehmen, wie es Wieland bei den mit starren Benzolresten verbundenen tertiären Aminen tut (z. B. dem Triphenylamin), die am Stickstoff keine freie Affinität mehr besitzen, also ohne vorherige Umlagerung kein Molekül mehr addieren können, sondern hier wird sich das Bromcyanmolekül durch Nebenvalenzbindung an das ungesättigte Aminstickstoffatom anlagern (I), und in zweiter Phase wird das infolge der Nachbarschaft mit der Cyangruppe und dem ungesättigten Stickstoff reaktionsfähige Wasserstoffatom der Methylengruppe mit dem Brom unter Bildung eines in der Seitenkette bromierten Produktes den Platz tauschen (II). Durch Wanderung des Broms aus der Seitenkette in die Parastellung des Kernes entstünde dann das Endprodukt III:

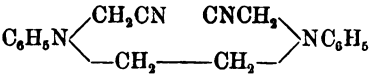


Für die intermediäre Bildung von II liegen zwei Hinweise vor. Einmal läßt sich nach v. Braun die CN-Gruppe in dem Endprodukt auffallend leicht unter Verseifung und Kohlendioxydentwicklung abspalten. Das deutet auf eine besonders lockere Bindung und erklärt, warum auch das Brom in II besonders lose sitzt. Dann reagieren das p-Bromphenyl- und p-Tolylmethyl-amidoacetonitril mit Bromcyan nicht analog dem in p-Stellung nicht substituierten Grundkörper, sondern beide bilden teerige, offenbar durch Zersetzung

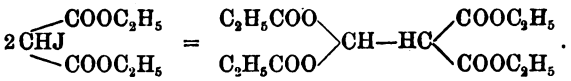
Digitized by Google

eines labilen Körpers entstandene Massen. Das läßt sich so erklären, daß auch hier seitenkettenbromierte Produkte der Form II entstehen, die aber infolge der Festlegung der Parastellung ihr labiles Brom nicht in den Kern wandern lassen können und daher, wie auch andere Körper mit locker gebundenem Brom, der Selbstzersetzung anheimfallen. Schließlich gibt dies auch einen Hinweis auf die eventuelle Konstitution von Körpern, die neben den kernbromierten Verbindungen bei der Einwirkung von Bromcyan auf Phenylmethyl- (und äthyl-)amidoacetonitril durch Verlust zweier Wasserstoffatome aus zwei Molekülen entstehen, und für die v. Braun nachgewiesen hat, daß sie nicht den Formeln

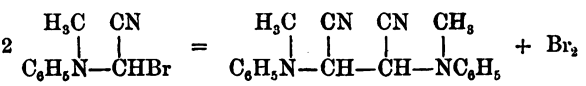
$$CNCH_2.N(CH_3).C_6H_4.C_6H_4.N(CH_3).CH_2CN \quad \text{bzw.}$$



entsprechen können. Bromcyan wirkt auf Natriumacetessigester oxydierend wie freies Halogen unter Bildung von Diacetbernsteinsäureester; ferner ist bekannt, daß unbeständige Jodide, z. B. Jodmalonester, unter Jodabgabe zu dimolekularen Verbindungen, hier dem Äthantetracarbonsäureester, zusammentreten[1]):



Da erscheint es nicht ausgeschlossen, daß der bei der Einwirkung von Bromcyan auf Phenyl-methyl-amidoacetonitril intermediär auftretende Körper II nicht ausschließlich unter Kernwanderung des Broms reagiert, sondern analog dem Jodmalonester das locker gebundene Brom zum Teil abstößt und dabei entsprechend der Gleichung



in den um 2 Wasserstoffatome ärmeren Körper übergeht. Eine experimentelle Nachprüfung der hier entwickelten Anschauungen ist von mir nicht beabsichtigt, um nicht auf das Arbeitsgebiet J. v. Brauns überzutreten.

Die Reaktion zwischen Thiophen und Bromcyan beginnt schon bei 45—50° und liefert *Monobromthiophen* in

[1]) Finkelstein, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1530 (1910).

Digitized by Google

einer Ausbeute von etwa 45 Proz. neben geringen Mengen *Dibromthiophens*. Die Ausbeute wesentlich zu steigern, gelang nicht. Trotzdem ist dies die bequemste Methode zur Darstellung von Monobromthiophen; sie ist wesentlich einfacher als die von Gattermann[1]) vorgeschlagene Überführung des Dibromthiophens durch partielle Grignardierung in das Monobromprodukt und steht ihr in der Ausbeute nur unwesentlich nach. Gegenüber der Bromierung mit Acetbromamid[2]) hat sie den Vorteil der sehr viel leichteren Darstellung des Bromcyans.

2-Bromthiophen reagiert mit weiterem Bromcyan erst bei 75—80°, und die Ausbeute an Dibromthiophen beträgt trotz Erhöhung der Temperatur auf 90—100° nur 34 Proz. Auffallend leicht, nämlich schon bei 25° reagiert dagegen 2-Thiotolen unter intensiver Braunfärbung und Bildung eines *Bromthiotolens*, das offenbar identisch ist mit dem durch direkte Bromierung von Thiotolen erhaltenen Körper[3]), dem man aus Analogiegründen die Formel eines α-Bromproduktes zuerkennen muß. Es ist also die Entstehung der primär angenommenen Molekülverbindung durch Einführung der Methylgruppe erheblich erleichtert. Das finden wir auch in der Benzolreihe; z. B. gibt diazotiertes Pikramid mit m-Xylol und Toluol intensive Farberscheinungen, während mit Benzol keine solche eintritt.[4])

Wir haben weiter geprüft, ob auch bei besetzten α-Stellungen sich die Bromcyanreaktion durchführen läßt, und haben daher einige noch unbekannte Thiophenhomologe, und zwar das *2-Äthyl-5-propylthiophen*, das *2,5-Dipropylthiophen* und das *2-Äthyl-5-isoamylthiophen* durch Reduktion der ebenfalls noch unbekannten Ketone,

---

[1]) Diese Annalen **393**, 229 (1912).

[2]) Steinkopf u. Otto, a. a. O.

[3]) Opolski, Anz. Akad. Wiss. Krakau, 1904, S. 727.

[4]) K. H. Meyer u. Tochtermann, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 2283 (1921).

Digitized by Google

des *5-Äthyl-2-propiothienons*, *5-Propyl-2-propiothienons* und *5-Isoamyl-2-acetothienons* nach Clemmensen[1]) dargestellt. Die Konstitution der Ketone als der α-Verbindungen wurde zwar nicht besonders bewiesen, kann aber aus Analogiegründen als völlig sicher gelten. Beim Äthylpropylthiophen war die Ausbeute zu weiterer Untersuchung zu gering; dagegen ließen sich das Dipropylthiophen und Äthylisoamylthiophen mit Bromcyan ebenso bromieren wie Thiophen und 2-Thiotolen. Insbesondere trat hier die Bildung der Molekülverbindungen durch intensive Violettfärbung schon bei 25 bis 30° — im Gegensatz zur Braunfärbung beim Thiophen und Thiotolen — sehr gut in die Erscheinung. Die Ausbeuten an den Bromprodukten waren allerdings gering, anscheinend weil auch beim Thiophen und Thiotolen nebenhergehende Zersetzungsvorgänge hier besonders kräftig verliefen. Jedenfalls zeigen die Versuche, daß auch die β-Wasserstoffatome des Thiophens reaktionsfähiger sind als die Wasserstoffatome des Benzols.

Nach Karrer, Beckmann und Zeller[2]) liefert Bromcyan mit Thiophen bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid Thiophennitril. Wie wir fanden[3]), entsteht auch hierbei in geringer Menge Bromthiophen. Andererseits erhielten wir aus Thiophen und Bromcyan ohne Katalysator ein Bromthiophen, das sich infolge eines geringen Stickstoffgehaltes nicht grignardieren ließ; dieser verschwand beim mehrstündigen Kochen mit Alkali, und nun trat das Bromthiophen mit Magnesium glatt in Reaktion. Es waren ihm also geringe Mengen von Thiophennitril[4])

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913); **47**, 51, 681 (1914). Siehe auch Steinkopf u. Schubart, diese Annalen **424**, 1 (1921).

[2]) Helv. **2**, 482; **3**, 261 (1919).

[3]) M. Schulze, Dipl.-Arbeit, Dresden 1922.

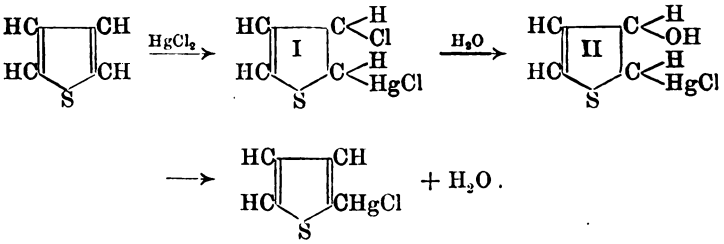
[4]) Auch 1,5-Dibrompentan läßt sich nicht grignardieren, wenn es Spuren von Benzonitril enthält (v. Braun u. Sobecki, Ber. d d. chem. Ges. **44**, 1923 (1911). In gleicher Weise wird, wie wir fanden, Brombenzol durch Benzonitril beeinflußt.

Digitized by Google

beigemengt; Bromcyan wirkt demnach auf Thiophen sowohl bromierend als auch cyanierend; ohne Katalysator übertrifft die erste Reaktion die zweite um ein Vielfaches an Schnelligkeit, während Aluminiumchlorid die zweite Reaktion so beeinflußt, daß sie zur überwiegenden wird.

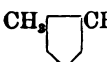
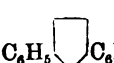
Chlorcyan reagiert mit Thiophen überhaupt nicht, auch nicht unter Druck bei 100°. Mit Jodcyan entstand wohl Jodthiophen, aber nur in ganz minimaler Menge; zum größten Teil wurde das Thiophen unverändert wiedergewonnen.

Wie eingangs erwähnt, gehört zu den Reaktionen, die Benzole scharf von Thiophenen unterscheiden, die Mercurierbarkeit der letzteren durch Sublimat, wobei Verbindungen vom Typus $C_4H_3S.HgCl$ entstehen. Dabei bilden sich primär Additionsprodukte (I), die allerdings nur in einigen Fällen in Form der hydrolysierten Verbindungen II nachgewiesen wurden; sie zerfallen weiter in die Endprodukte und Wasser:

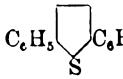


Auch diese Reaktion zeigt deutlich den ungesättigten Charakter und die Reaktionsfähigkeit gewisser Wasserstoffatome des Thiophens. Dabei ist die Ausbeute und die Geschwindigkeit des Verlaufs der Reaktion z. T. recht verschieden, so daß man in diesen beiden Faktoren ein Maß für die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Thiophenderivate hat. In der folgenden Tabelle sind die bisher untersuchten Derivate nach Art des Reaktionsverlaufs und der Ausbeute zusammengestellt:

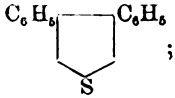
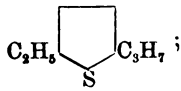
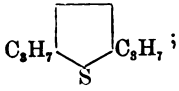
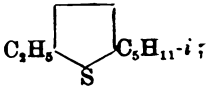
Digitized by Google

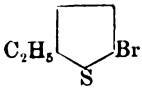
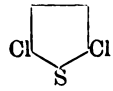
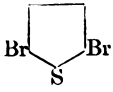
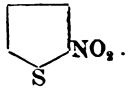
Angewandter Thiophenkörper	Geschwindigkeit der Reaktion	Ausbeute
	Reagiert bald; gibt Gemisch von Mono- u. Di-HgCl-Verbindung	Nach 29 Stdn. 66,6 Proz. „ 72 „ 71,0 „ „ 9 Tagen 71,6 „
	Reagiert sehr schnell	„ 13 Stdn. 98 „
	Reagiert sofort, gibt Gemisch von Mono- u. Di-HgCl-Verbindung	„ 15 „ 99 „
	Nach 1 Min. beginnt Abscheidung	„ 4 Tagen 97 „
	Nach 10—15 Min. beginnt Abscheidung	„ 2 „ 81 „
	Abscheidung erst nach längerer Zeit	„ 2 „ 57 „ „ 6 „ 72 „
	Abscheidung erst nach längerer Zeit	„ 4 „ 66 „ „ 8 „ 75 „
	Abscheidung nach 15—20 Minuten	„ 24 Stdn. 42 „ „ 9 Tagen 72 „ „ 23 „ 80 „
	Abscheidung fast augenblicklich	„ 15 Stdn. 62 „
	Abscheidung erst nach einiger Zeit	„ 48 „ 17 „ „ 7 Tagen 31 „
		„ 7 „ 46 „ „ 12 „ 100 „
	Abscheidung erst nach zwei Tagen	„ 7 „ 7 „ „ 12 „ 11 „

Digitized by Google

Angewandter Thiophenkörper	Geschwindigkeit der Reaktion	Ausbeute
		Nach 12 Tagen 27 Proz. „ 21 „ 45 „
		„ 8 „ 54 „
		„ 2 „ 34 „ „ 5 „ 96 „
	Nach wenigen Stunden starke Abscheidung	„ 4 „ 39 „ „ 3 Wochen 62 „ „ 8 „ 75 „
	Abscheidung erfolgt sehr langsam	„ 12 Tagen 36 „

Mit Sublimat reagieren nicht:

 ;  ;  ; 

 ;  ;  ;  .

Die Zusammenstellung zeigt, daß die Reaktionsfähigkeit des Thiophens gegen Sublimat durch Einführung einer oder zweier Methylgruppen in 2.3- und 3.4-Stellung, ebenso einer Phenylgruppe noch verstärkt, durch ein höheres Alkyl, wie Äthyl, Propyl oder Isoamyl, auch durch Benzyl, sowie durch zwei Methylgruppen in 2.4-Stellung nicht unerheblich geschwächt wird. Sehr starke Verminderung der Reaktionsfähigkeit tritt ein, wenn beide α-Stellungen durch Methyl oder Phenyl besetzt werden; aber immerhin sind dann die β-Wasserstoffatome noch von einer gewissen Reaktionsfähigkeit.

Digitized by Google

Von den Halogenen bewirkt merkwürdigerweise ein Brom eine Stärkung, ein Jod eine geringe Verlangsamung und ein Chlor eine ganz erhebliche Verminderung der Reaktionsfähigkeit. In eigenartiger Übereinstimmung hiermit steht das oben erwähnte Verhalten von Bromcyan, Jodcyan und Chlorcyan gegen Thiophen. Eine Carboxylgruppe schwächt ebenfalls die Reaktionsfähigkeit bedeutend und eine Nitrogruppe hebt sie völlig auf. Werden beide α-Stellungen durch höhere Alkyle als Methyl, ferner durch zwei Halogene oder ein Halogen und ein Alkyl ersetzt, so erlischt die Reaktionsfähigkeit der β-Wasserstoffatome völlig. Das Verhalten der Halogenthiophene steht in einem gewissen Zusammenhang mit dem der Halogenbenzole. Denn nach Menschutkin[1]) bilden Benzol und Homologe mit Antimontrichlorid und -bromid Molekülverbindungen, *Mono*halogenbenzole reagieren nur noch mit dem Chlorid und *Di*halogenbenzole überhaupt nicht mehr.

Besonders auffallend ist, daß das 3,4-Diphenylthiophen, trotz zweier freien α-Stellungen, nicht mit Sublimat reagiert, während die beiden isomeren Formen[2]) des 2,5-Diphenylthiophens noch eine nicht unerhebliche Reaktionsfähigkeit besitzen. Gerade das Gegenteil sollte man erwarten.

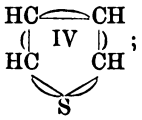
Es zeigt sich also stets eine Parallelität im Verhalten der Olefine, Thiophene und Benzole, und zwar in der angegebenen Reihenfolge, nur mit dem Unterschied, daß bei den Olefinen die Reaktionen meist bei der ersten Phase der Addition stehen bleiben, eine Phase, die von den Thiophenen häufig und von den Benzolen fast immer überschritten wird, so daß die Endprodukte hier solche der Substitution sind. Ein besonders gutes Beispiel hierfür ist die Einwirkung der Halogene. Sie führt bei den Olefinen stets zu Additionsprodukten. Auch

[1]) P. Pfeiffer, Organ. Molekularverbindungen. Stuttgart. 1922, 164.

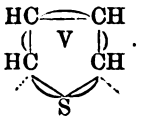
[2]) Siehe dazu Steinkopf, diese Annalen 424, 30 (1921).

Digitized by Google

bei den Thiophenen entstehen solche; sie gehen aber z. T. schon von selbst in die Halogenthiophene über, z. T. muß man sie durch Kochen mit alkoholischem Kali dazu zwingen. Bei den Benzolen sind Additionsprodukte nicht nachgewiesen; Endprodukt der Einwirkung ist hier stets das Substitutionsprodukt. Will man diese Parallele durch Formeln zum Ausdruck bringen, so geschieht das am besten durch Anwendung der Thieleschen Partialvalenzentheorie. Danach besitzen die Olefine freie Partialvalenzen, die Benzole nur inaktive Doppelbindungen. Für das in der Mitte zwischen beiden stehende Thiophen haben Steinkopf und Otto[1]) unter der Annahme, daß das ungesättigte Schwefelatom ebenfalls Partialvalenzen besitzt, die Formel IV empfohlen, die die Analogie mit dem Benzol gut zum Ausdruck bringt. Was sie nicht erklärt, ist der ungesättigte Charakter des Thiophens; zwar wurde schon damals darauf hingewiesen, daß die inaktive Doppelbindung zwischen C und S offenbar einen geringeren Grad der Festigkeit besitzt als die zwischen C und C, und daß das der Grund sei für den ungesättigten Charakter und die besondere Reaktionsfähigkeit der α-Wasserstoffatome. Es ist aber wahrscheinlicher, daß infolge der kleineren Partialvalenzen am Schwefel diese nicht genügen, um die der benachbarten C-Atome völlig abzusättigen, so daß an letzteren geringe Affinitätsbeträge übrig bleiben und sich das Bild der Formel V ergibt.



;



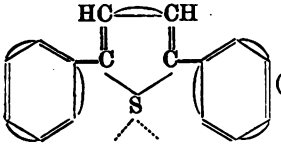
.

Durch Anwendung der Partialvalenzentheorie erklärt sich auch bis zu einem gewissen Gerade das Verhalten des 2,5- und 3,4-Diphenyl-thiophens. Auf Grund der starken Inanspruchnahme der Valenzkräfte der α- bzw. β-C-Atome durch die Phenylgruppen ergeben sich die Formeln VI und VII; bei letzterer sind die Partial-

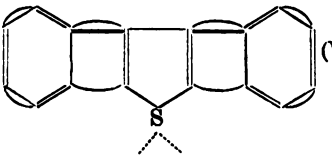
[1]) Steinkopf u. Otto, a. a. O.

Digitized by Google

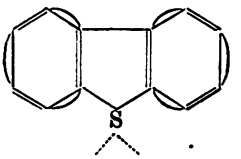
valenzen der α-C-Atome mit denen der benachbarten Phenylgruppen in Valenzaustausch getreten. Mit diesen Formeln stimmt das Verhalten beider Körper sowohl gegen Sublimat wie gegen Oxydationsmittel überein, denn vom 3,4-Diphenylthiophen hat Hinsberg[1]) gezeigt, daß es sich zu einem Sulfon oxydieren läßt, also ungesättigten Schwefel enthält, und für das 2,5-Derivat haben noch nicht abgeschlossene Versuche dasselbe ergeben. Auch die Tatsache, daß Diphenylensulfid sich zu einem Sulfon oxydieren läßt, findet in der Formel VIII ihren Ausdruck.



(VI);

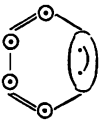


(VII);



(VIII).

Schon früher hat Hinsberg[2]) eine Thiophenformel aufgestellt, die freie Valenzkräfte am Schwefel annimmt. Von dem Gedanken ausgehend, daß ein Schwefelatom im Benzol zwei Methingruppen ohne wesentliche Änderung der Eigenschaften zu ersetzen vermag, betrachtet er das Schwefelatom als ein dipolares Gebilde, etwa von der Form eines Ellipsoids oder Prismas, dessen Längenachse ungefähr gleich dem doppelten Durchmesser des als Kugel gedachten Kohlenstoffs ist. Er nimmt an, daß die freien Valenzkräfte des Schwefels sich nach Art der Partialvalenzen interatomar neutralisieren (Formel IX)


(IX).

Einmal berücksichtigt diese Formel in der Hauptsache die Ähnlichkeiten, aber nicht die Verschiedenheiten im

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1611 (1915).
[2]) Journ. prakt. Chem. (2) 93, 302 (1916).

Digitized by Google

Verhalten des Benzols und Thiophens. Dann aber scheint mir die interatomare Absättigung freier Valenzkräfte gerade dem Wesen der Partialvalenzen zu widersprechen. Sie erklärt auch nicht das relativ ungesättigte Verhalten des Schwefels in den durch ihre Oxydierbarkeit zu Sulfonen ausgezeichneten Diphenylthiophenen, sowie im Diphenylensulfid. Daß die Absättigung der Partialvalenzen des Schwefels in Hinsbergschem Sinne nicht etwa durch seine Stellung in einem Ringe bedingt ist, ergibt sich aus dem Verhalten des ebenfalls cyclischen Tetrahydrothiophens[1]), das sogar Jodmethyl zu addieren vermag.

Bei dieser Gelegenheit wollten wir auch das von Lanfry[2]) beschriebene sogenannte Oxythiophen, $C_4H_4S.O_2$ und Dioxythiophen, $C_4H_4S.O_4$, die bei der Oxydation von Thiophen mit Wasserstoffsuperoxyd unter ganz bestimmten Bedingungen entstehen sollen, näher studieren.[3]) Aus den physikalischen und chemischen Eigenschaften hat schon Hinsberg mit Recht den Schluß gezogen, daß keiner dieser Körper identisch mit dem Thiophensulfon sein kann. Wir haben unter den verschiedensten Bedingungen ihre Darstellung versucht, aber stets ohne jeden Erfolg. Es wurden 1,5 g, 1,78 g, 2 g und 2,5 g Sauerstoff auf 1 g Thiophen unter den von Lanfry angegebenen Bedingungen angewandt; dabei konnten wir indessen stets nur die Anwesenheit von Schwefelsäure, also die völlige oxydative Aufspaltung, feststellen. Wir haben dann die verschiedensten Sauerstoffmengen bei wechselnden Temperaturen (40°, 60° und 80°) zur Anwendung gebracht, wieder mit dem gleichen Mißerfolg. Worauf dieser beruht, vermögen wir nicht zu sagen. Auffallend erscheint, daß nach Lanfry bei Verwendung von wenig und von mehr Sauerstoff Zersetzungsprodukte entstehen sollen, während eine dazwischen liegende Sauerstoffmenge in einer Ausbeute von 35 bis 40 Proz. wohldefinierte Oxydationsprodukte ergeben soll. Im Gegensatz dazu gelang es uns leicht, Thionessal nach den Angaben Hinsbergs zum Sulfon zu oxydieren.

Wir haben dann Thiophen auf anderen Wegen zum Sulfoxyd bzw. Sulfon zu oxydieren versucht, und zwar

[1]) v. Braun u. Trümpler, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 549 (1910).
[2]) Compt. rend. 153, 73 (1911); Zentralbl. 1911, I, 693.
[3]) Nach Versuchen von Max Steude, Dipl.-Arbeit, Dresden 1921.

Digitized by Google

nach der von Fichter[1]) benutzten elektrolytischen Methode, sowie durch Einwirkung von nitrosen Gasen, wie sie Pummerer[2]) bei Sulfiden mit offener Kette verwendet hat. Im ersten Fall erhielten wir lediglich schwarzbraune Zersetzungsprodukte; im zweiten Falle trat überhaupt keine Reaktion ein. Es konnte lediglich ein ganz schwacher Geruch nach Nitrothiophen festgestellt werden, das demnach vielleicht in Spuren entstanden war.

Sulfoxyd und Sulfon des Thiophens existieren also bisher nicht.[3])

Im Anschluß hieran sei kurz über von Herrn Walther Kühne durchgeführte Versuche berichtet, die Aufschluß über den Reaktionsmechanismus der Thiophensynthese aus Acetylen und Pyrit geben. Bei dieser entsteht neben Thiophen u. a. in erheblicher Menge *Acetaldehyd*[4]), dessen Bildung Tschitschibabin[5]) auch bei der Reaktion zwischen Acetylen und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumoxyd neben Thiophen beobachtete. Er konnte auch durch Überleiten von Acetaldehyd und Schwefelwasserstoff über erhitzte Tonerde Thiophen synthetisieren, uud er hat daher die Frage aufgeworfen, ob bei den Acetylenreaktionen der Aldehyd stets das primäre Produkt sei, oder ob bei den Aldehydreaktionen, z. B. der Thiophenbildung aus diesem, zuerst Spaltung in Acetylen und Wasser einträte. Als wir Alkohol bei 500° über gepulverten Pyrit leiteten, erhielten wir neben unverändertem Ausgangsprodukt in

[1]) Fichter u. Sjöstedt, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3422 (1910).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1401 (1910).

[3]) Autenrieth u. Brüning, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 183 (1903), haben die Oxydation des Thiophens zu einem Sulfon mit Kaliumpermanganat versucht, erhielten aber dabei auch nur Zersetzungsprodukte.

[4]) Steinkopf u. Herold, diese Annalen **428**, 123 (1922).

[5]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **47**, 703 (1915); Zentralbl. 1916, I, 920.

Digitized by Google

der Hauptsache Wasserstoff bzw. Schwefelwasserstoff und *Acetaldehyd*, sowie dessen Spaltprodukte Kohlenoxyd und Methan. Thiophen konnte gar nicht, Acetylen nur in Spuren nachgewiesen werden. Acetaldehyd selbst bei 300°, d. h. unter den Bedingungen der Thiophensynthese aus Acetylen, über Pyrit geleitet, ergab eine geringe Kohlenoxydspaltung, aber weder Acetylen noch Thiophen noch Schwefelwasserstoff. Erst bei 400° trat letzterer reichlich auf und Acetylen war in sehr geringer Menge nachweisbar; Thiophen fand sich auch hier nicht.

Das beweist, daß die Bildung des Thiophens aus Acetylen und Pyrit nicht über die Aldehydstufe gegangen sein kann. Es ist vielmehr direkt entstanden, vermutlich in der Weise, wie es Steinkopf und Herold angegeben haben. Höchstwahrscheinlich ist auch bei der Reaktion von Tschitschibabin die Thiophenbildung mindestens zur Hauptsache auf dem gleichen Wege vor sich gegangen, wenn auch nicht ausgeschlossen ist, daß unter veränderten Bedingungen nebenher auch seine Bildung aus Acetaldehyd verlaufen ist. Da aber das von ihm als Kontaktkörper verwendete Aluminiumoxyd ein wasserabspaltendes Mittel ist, so ist es wahrscheinlicher, daß bei der Bildung des Thiophens aus Aldehyd und Schwefelwasserstoff ersterer primär in Acetylen und Wasser gespalten worden ist.

Aceton, das ja viel leichter zur Ringbildung neigt, gelang uns weder bei 300° noch bei 500° mit Pyrit zum 2.5- oder 3.4-Thioxen umzusetzen.

Versuche.

Thiophen und Bromcyan.

Werden Thiophen und Bromcyan in Schwefelkohlenstoff- oder Benzollösung zusammengebracht, so tritt auch bei stundenlangem Sieden der Mischung keine Reaktion ein. Unverdünnt reagieren die beiden Komponenten schon bei einer Badtemperatur von 45—50° mit-

Digitized by Google

einander. Zuerst tritt Lösung des Bromcyans ein, dann färbt sich die Flüssigkeit erst rötlich, dann braunrot, schließlich ganz dunkel. Zweckmäßig verwendet man auf z. B. 20 g Thiophen 35 g (= $1^1/_2$ Mol) Bromcyan und erwärmt 12 Stunden auf die angegebene Temperatur. Dann fügt man verdünnte Natronlauge im Überschuß hinzu, kocht zur Verseifung von etwa mitentstandenem Nitril mehrere Stunden unter Rückfluß und destilliert mit Wasserdampf. Dabei bleibt ein beträchtlicher, brauner Rückstand. Nach dem Abtrennen der unteren Schicht und dem Trocknen derselben mit Chlorcalcium destilliert man mit Hilfe eines Hahnschen Aufsatzes mit Wasser als Siedeflüssigkeit geringe Mengen nicht in Reaktion getretenes Thiophen ab, ersetzt dann das Wasser im Aufsatz durch Cumol und gewinnt 19 g der Bromthiophenfraktion, die beim Rektifizieren 17,3 g (= 45 Proz. der Theorie) reinen *Bromthiophens* vom Siedep. 151—151,5° ergibt.

0,2616 g Subst.: 0,2807 g CO_2, 0,0459 g H_2O. — 0,1410 g Subst.: 0,1638 g AgBr.

C_4H_3BrS	Ber. C 29,48	H 1,84	Br 49,09
	Gef. „ 29,27	„ 1,94	„ 49,43.

Der Rückstand der Bromthiophenfraktion ergibt beim Rektifizieren 4,6 g fast reines *Dibromthiophen* vom Siedep. 195—206°.

0,2526 g Subst.: 0,1896 g CO_2, 0,0243 g H_2O.

$C_4H_2Br_2S$	Ber. C 19,61	H 0,85
	„ 20,47	„ 1,08.

Durch Steigerung der Bromcyanmenge auf 2 Mol und der Temperatur auf 75—95° wird die Ausbeute an Mono- und Dibromthiophen nicht verbessert.

Thiophen und Jodcyan.

10 g Thiophen und 28 g Jodcyan wurden unter Rückfluß erhitzt. Bei 45° färbte sich das Jodcyan, das sich nicht löste, mehr und mehr rot. Bei 100° trat intensive Bildung von Joddampf ein und die Masse

Digitized by Google

schmolz zu einer braunen Flüssigkeit zusammen. Nach 5 Stunden wurde mit Natronlauge gekocht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat ergab beim Rektifizieren außer Thiophen nur wenige Tropfen einer bei etwa 170° siedenden, rot gefärbten Flüssigkeit. Diese lieferte, mit Sublimat und Natriumacetat in der üblichen Weise behandelt[1]), einen Niederschlag, der aus Alkohol in verfilzten Nädelchen vom Schmelzp. 227° herauskam. Mischschmelzpunkt mit 5-Jod-2-quecksilberchloridthiophen 224°. Mit überschüssigem Jodnatrium wurde aus Xylol ein Körper vom Schmelzp. 244—245° erhalten. Mischschmelzpunkt mit 5,5′-Dijod-2,2′-quecksilberdithienyl ebenso. Damit ist die Bildung kleiner Mengen Jodthiophens bewiesen.

Bromthiophen und Bromcyan.

10 g Bromthiophen und 10 g Bromcyan (etwa $1^1/_2$ Mol) wurden zusammen unter Rückfluß erhitzt. Bei 40—50° trat farblose Lösung ein, bei 75—80° begann die Lösung sich etwas dunkler zu färben. Es wurde etwa 10 Stunden auf 90—100° erhitzt. Die zum Schluß hellgelbbraune Lösung wurde wie beim Thiophen aufgearbeitet. Dabei wurden 3,7 g unverändertes Bromthiophen und 5,1 g (= 34 Proz. der Theorie) Dibromthiophen vom Siedep. 195—205° erhalten.

2-Thiotolen und Bromcyan.

10 g 2-Thiotolen und 15 g Bromcyan wurden unter Rückfluß erwärmt. Bei 25° (Bad) trat größtenteils Lösung mit brauner Farbe ein. Die Temperatur wurde 4 Stunden auf 40° gehalten. Die Aufarbeitung geschah wie früher, nur wurde wegen der zu kleinen Menge ohne Hahnschen Aufsatz fraktioniert. Bei der Wasserdampfdestillation blieb ein beträchtlicher brauner Rückstand. Nach

[1]) Diese Annalen **403**, 68 (1914).

Digitized by Google

zweimaliger Fraktionierung wurden 4,4 g *Bromthiotolen* vom Siedep. 173—177° erhalten.

0,1248 g Subst.: 0,1545 g CO_2, 0,0300 g H_2O. — 0,1816 g Subst.: 0,1929 g AgBr.

C_5H_5BrS	Ber. C 33,90	H 2,83	Br 45,20
	Gef. „ 33,77	„ 2,67	„ 45,20.

Acetessigester und Bromcyan.

20 g Acetessigester und 20 g Bromcyan (Theorie für 1 Mol = 16,3 g) wurden unter Rückfluß 8—9 Stunden auf 90—100° erwärmt. Dabei trat Lösung, bald braungelbe Färbung und zum Schluß hellgelbbraune Färbung ein; zugleich schied sich in geringer Menge ein fester Körper aus. Unter Atmosphärendruck wurde Blausäure und überschüssiges Bromcyan im Bade (Temperatur bis 130°) abgetrieben und der Rückstand im Vakuum bei 18 mm Druck fraktioniert.

Fraktion 1:	bis 105°	Fraktion 3:	114—120°
„ 2:	105—114°	„ 4:	120—130°

Fraktion 1 war gering, 2 und 3 etwas größer, 4 weitaus am größten. Farbe hell- bis dunkelgelb. Ein im Kolben verbleibender Rückstand erstarrte zum erheblichen Teil beim Erkalten und bildete nach dem Abpressen auf Ton einen schokoladebraunen Körper.

Fraktion 2 und 4 ergaben beim Behandeln mit Thioharnstoff nach der Angabe von Hantzsch und Steude[1]) Körper vom gleichen Schmelzp. und Mischschmelzp. 92—93°. Für *Amido-thiazyl-essigester* angegebener Schmelzp. = 94°.

5,687 mg Subst.: 0,761 ccm N bei 23° und 746,5 mm.

$C_7H_{10}O_2N_2S$	Ber. N 15,05	
	Gef. „ 14,81.	

Beide Fraktionen enthalten demnach γ-Bromacetessigester. Da nach Hantzsch und Schiffer[2]) Amidomethyl-

[1]) Diese Annalen **261**, 28 (1891).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 728 (1892).

Digitized by Google

thiazolcarbonsäureester vom Schmelzp. 174° schwerer löslich ist als Amidothiazyl-essigester, wäre er, falls vorhanden, sicher aufgefunden worden. Also ist die Abwesenheit von α-Bromacetessigester erwiesen.

Malonsäureester und Bromcyan.

32 g Malonsäureester und 24 g Bromcyan wurden 11 Stunden unter Rückfluß auf 100—110° (Bad) erhitzt. Bei etwa 60° trat völlige Lösung des Bromcyans unter schwacher Gelbfärbung ein. Zum Schluß war die Farbe hellbräunlichgelb. Die flüchtigen Bestandteile wurden im bis auf 150° erhitzten Bade abgetrieben; dabei gingen nur wenige Tropfen einer Flüssigkeit (HCN) und viel unverändertes Bromcyan über. Der rötlichgelbe, etwas trübe Rückstand wurde im Vakuum bei 17 mm Druck fraktioniert. Die von 98—110° siedenden Anteile (8,5 g) rochen deutlich nach Bromcyan. Fraktion von 110—120° (8,5 g) war anscheinend frei von Bromcyan. Die Hauptfraktion siedete bei 120—126,5° (19,3 g). Sie war farblos und bromhaltig. Mit Eisenchlorid gab sie keine Färbung; also war kein Cyanmalonsäureester, der durch Ferrisalze blutrot gefärbt wird, darin enthalten. Daß sie, zum mindesten zum größten Teile, aus *Brommalonsäureester* bestand, ließ sich dadurch zeigen, daß 4 g davon nach Blank und Samson[1]) mit 12 g wasserfreier, gepulverter Pottasche und etwa 20 ccm Benzol 12 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß gekocht wurden. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Benzol und Verdunsten des Lösungsmittels wurden aus dem Filtrat 1,4 g weißer Krystalle erhalten, die als Rohprodukt bei 54,5°, nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 57—57,5° schmolzen. Schmelzpunkt des *Dicarbin-tetracarbonsäureesters* angegeben zu 58°.

0,1379 g Subst.: 0,2671 g CO_2, 0,0830 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_8$	Ber. C 53,17	H 6,33
	Gef. „ 52,82	„ 6,69.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 860 (1899).

Digitized by Google

Acetophenon und Bromcyan.

15 g Acetophenon wurden mit 15,6 g Bromcyan 10 Stunden auf 110—115° (Bad) erhitzt. Dabei trat eine dunkelgrüne Färbung auf. Überschüssiges Bromcyan wurde auf dem Wasserbade durch Durchsaugen von Luft entfernt und der dunkelgrüne, zähflüssige Rückstand im Vakuum fraktioniert. Nach geringem, schwach gelbem Vorlauf ging bei 156—158° (35 mm) ein gelbgrünes und dann bei 167—176° (38 mm) ein etwas stärker gefärbtes Destillat über.[1]) Beide Fraktionen erstarrten auch nach mehrtägigem Stehen nicht, wohl aber sehr bald, als sie mit etwas ω-Bromacetophenon geimpft wurden. Nach dem Abpressen auf Ton und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol resultierten 7,7 g = 31 Proz. der Theorie farbloses *ω-Bromacetophenon* vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 50° und der bekannten tränenerregenden Wirkung.

2-Acetothienon und Bromcyan.

Angewandt wurden 7 g 2-Acetothienon und 7,1 g Bromcyan. Es wurde 10 Stunden auf 90—100° erhitzt. Nach dem Abblasen des überschüssigen Bromcyans auf dem Wasserbade wurde die dunkelbraune Flüssigkeit in Äther gelöst, von nicht Löslichem filtriert, der Äther verdampft und der Rückstand im Vakuum der Vollmer-Pumpe fraktioniert. Nach geringem Vorlauf ging bei 130—134° (3 mm) eine stark lichtbrechende, schwach meergrün gefärbte Flüssigkeit über. Ausbeute 8 g. Das so erhaltene Produkt ist nicht rein, sondern enthält noch einen bromreicheren Körper (ber. für Bromacetothienon C 35,17; H 2,44; Br 39,00; gef. C 33,19; H 2,24; Br 42,31). In einer Kältemischung erstarrte es völlig. Mit alkoholischem Ammoniak gab es nicht die von Brunswig[2]) für ω-Bromacetothienon angegebene blut-

[1]) Über den Siedepunkt des ω-Bromacetophenons haben wir keine Angaben finden können.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 2892 (1886).

Digitized by Google

rote, sondern nur eine hellere Rotfärbung ohne die dort beschriebene Abscheidung von Bromammonium. Daß es aber zum erheblichen Teil ω-Bromacetothienon enthielt, ging daraus hervor, daß es beim Behandeln mit Anilin in alkoholischer Lösung nach Brunswig große, dunkelgefärbte, plattenförmige Krystalle lieferte, die nach dem Abpressen auf Ton, erschöpfendem Auskochen mit Benzin und Umkrystallisieren daraus sich durch Analyse und den bei 80—81° liegenden Schmelzpunkt als *2-Acetothienonanilid,* $C_4H_3S.CO.CH_2NHC_6H_5$, erwiesen.

7,589 mg Subst.: 0,460 ccm N bei 21,5° und 749 mm.

$C_{12}H_{11}ONS$ Ber. N 6,45
Gef. „ 6,79.

Wir haben die Reaktion nicht weiter verfolgt, da uns nur daran lag, die Bildung von ω-Bromacetothienon nachzuweisen. Wahrscheinlich ließe sich die Methode zu einer guten Darstellung dieses Körpers ausbauen.

Phenol und Bromcyan.

7 g Phenol und 9,6 g Bromcyan wurden 10 Stunden auf 90—100° erhitzt. Das Reaktionsgemisch färbte sich dunkel. Die Aufarbeitung geschah, wie von Scholl und Nörr[1]) angegeben. Die Ausbeute an bei 138—140° (39 mm) siedendem, nach dem Impfen erstarrenden *p-Bromphenol* vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 64° war nur gering.

Inden und Bromcyan.

45 g Bromcyan (etwa $1\frac{1}{2}$ Mol) lösen sich in 29 g frisch destilliertem Inden nur zum Teil, und zwar farblos auf. Schon bei 30° (Bad) tritt aber eine intensive Violettfärbung auf, die sich durch besondere Schönheit auszeichnet. Bei stärkerem Erwärmen wird sie schwächer und bei 60° trübt sich die Flüssigkeit. Dabei ist das Bromcyan zwar geschmolzen, aber noch nicht völlig gelöst, so daß sich am Gefäßboden eine geringe farblose

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 33, 1555 (1900).

Digitized by Google

Schicht befindet. Bei etwa 80° ist die Lösung rotbraun mit schwach violettem Stich und bei 80—90° geht sie schnell über braun in ein tiefes Dunkelbraun über. Es wurde $12^1/_2$ Stunden auf 80—90° gehalten. Von einem geringen Beschlag wurde abgegossen und die Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert. Zuerst ging ein Öl über, nach einiger Zeit bildeten sich im Kühler Krystalle. Diese wurden gesondert aufgefangen. Als nur noch schwere, dunkle Öltropfen sehr langsam übergingen, wurde unterbrochen. Im Kolben blieb ein großer dunkler Rest, der beim Erkalten zu einer dunkelbraunen, zähen, pechartigen Masse wurde. Benzin fällt aus dessen ätherischer Lösung einen braunen Körper aus. Das dunkle Filtrat davon wurde so oft mit Tierkohle geschüttelt, bis es weingelb war, dann wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels, zuletzt unter Durchleiten von Luft, abgetrieben. Aus dem Rest schieden sich beim Erkalten weitere Krystallnadeln aus.

Die gesammelten Krystalle wurden aus Benzin (Siedep. 90—100°) umkrystallisiert. Prächtige, dünne, lange Nadeln, die bromhaltig sind und bei 129—129,5° schmelzen. Nach Pope und Read[1]) aus Inden und Bromwasser dargestelltes *Indenoxybromid* zeigt denselben Schmelzpunkt (im Gegensatz zu der Angabe von Krämer und Spilker[2]), die es zuerst darstellten und 130—131° fanden, und zu Pope und Read, die 128—129° angeben). Mischschmelzpunkt des Indenoxybromids mit unserem Körper ebenfalls 129—129,5°. Beide sind also identisch.

5-Äthyl-2-propiothienon, C_2H_5 COC_2H_5.

22,5 g 2-Äthylthiophen, 22,5 g Propionylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd wurden 6 Stunden auf 90—100° (Bad), weitere 6 Stunden auf 115—125° und schließlich

[1]) A. a. O.
[2]) A. a. O.

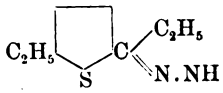
Digitized by Google

3 Stunden auf 135—140° unter Rückfluß erhitzt. Das braune Reaktionsgemisch wurde mit Sodalösung zersetzt und mit überhitztem Wasserdampf das Keton abgeblasen. Neben 2,35 g Vorlauf und wenig Nachlauf wurden beim Rektifizieren 6,8 g = 20 Proz. der Theorie *5-Äthyl-2-propiothienon* vom Siedep. 135—140° bei 19 mm Druck erhalten. Die Hauptmenge siedete bei 137—138°. Obstartig riechendes Öl.

0,1807 g Subst.: 0,4246 g CO_2, 0,1185 g H_2O.

$C_9H_{12}OS$	Ber. C 64,28	H 7,14
	Gef. „ 64,06	„ 7,28.

5-Äthyl-2-propiothienon-semicarbazon,



fällt beim Zusammengeben einer Lösung von 0,4 g des Ketons in 3 ccm Alkohol und einer solchen von 0,4 g Semicarbazidchlorhydrat und 0,4 g Kaliumacetat in möglichst wenig Wasser sofort in Form eines weißen Körpers aus, der sich beim Stehen über Nacht vermehrt. Ausbeute 0,44 g = 82 Proz. der Theorie. Schmelzp. 195°, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol 195—196°.

0,1169 g Subst.: 19,1 ccm N bei 18° und 750 mm.

$C_{10}H_{15}ON_3S$	Ber. N 18,66 mm.
	Gef. „ 18,62.

Das Semicarbazon ist in kaltem Eisessig leicht, in Wasser, Äther, Benzin, Benzol und Chloroform kaum löslich.

5-Propyl-2-propiothienon, .

1. *Mit Aluminiumchlorid:* Eine Lösung von 10 g 2-Propylthiophen und 10 g Propionylchlorid in 50 g Schwefelkohlenstoff wurde nach und nach unter Rühren zu einer Suspension von 15 g gepulvertem Aluminiumchlorid in 100 g Schwefelkohlenstoff gegeben. Bei

Digitized by Google

45—50° setzte lebhaft Chlorwasserstoffentwicklung ein und währte etwa 10 Stunden. Zersetzen mit Eis, Ausschütteln mit Äther, Trocknen mit Chlorcalcium und Verjagen des Äthers. Bei der Wasserdampfdestillation ging das Keton nur langsam über. Bei der Rektifikation des Destillates wurde neben wenig Vor- und Nachlauf bei 140—145° und 11 mm Druck (in der Hauptsache bei 140,5—142,5°) siedendes *5-Propyl-2-propiothienon* in einer Ausbeute von 5,2 g = 36 Proz. der Theorie erhalten.

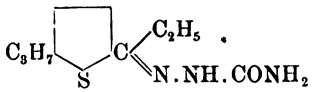
2. *Mit Phosphorpentoxyd*: 22 g 2-Propylthiophen, 22 g Propionylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd wurden 7 Stunden auf 90—100°, 4 Stunden bis auf 140° und 5 Stunden auf 150—160° erhitzt. Aufarbeitung wie beim Äthylpropiothienon. Erhalten wurden 11,4 g = 35,5 Proz. der Theorie *Propylpropiothienon* als fast farbloses Öl vom Siedep. 136,5—141° bei 13 mm Druck. Die Hauptmenge siedete bei 137—138,5°.

0,1346 g Subst.: 0,3244 g CO_2, 0,0961 g H_2O.

$C_{10}H_{14}OS$	Ber. C 65,94	H 7,69
	Gef. „ 65,73	„ 7,93.

Das mit Phosphorpentoxyd dargestellte Produkt war heller und dem Geruch nach reiner als das mit Aluminiumchlorid gewonnene; darauf beruht wohl auch der geringe Unterschied in den Siedepunkten der beiden Substanzen.

5-Propyl-2-propiothienon-semicarbazon,



Angewandt: 0,5 g 5-Propyl-2-propiothienon in 3,5 ccm Alkohol und 0,5 g Semicarbazidchlorhydrat + 0,5 g Kaliumacetat in 1,5 ccm Wasser. Aufarbeitung wie oben. Das Rohprodukt (0,6 g = 91 Proz. der Theorie) schmilzt bei 174°. Aus Alkohol schöne, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 174—175° nach vorherigem Sintern. Aus dem mit Aluminiumchlorid und dem mit Phosphorpentoxyd

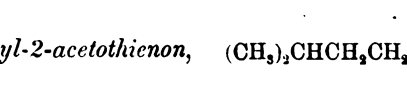
Digitized by Google

dargestellten Keton wurden die gleichen Semicarbazone erhalten.

0,1417 g Subst.: 22,5 ccm N bei 21° und 746 mm.

$C_{11}H_{17}ON_3S$	Ber. N	17,57
	Gef. „	17,73.

Äther und Benzin lösen kalt und warm schwer. Alkohol löst kalt schwer, warm leicht. Am Licht färbt sich das Semicarbazon bald gelb.

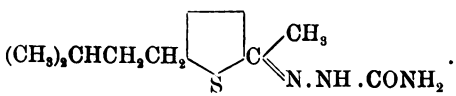
5-Isoamyl-2-acetothienon,  .

Beim Erwärmen von 39,7 g 2-Isoamylthiophen, 40 g Acetylchlorid und 1 g Phosphorpentoxyd tritt schon bei 60—70° (Bad) lebhafte Chlorwasserstoffentwicklung ein. Die Temperatur wurde daher 8 Stunden auf dieser Höhe gehalten, weitere 8 Stunden auf 90—100° und zum Schluß 9 Stunden auf 120—140° erhöht. Aufarbeitung wie oben. Das dunkle Reaktionsprodukt ist ziemlich schwer mit Wasserdampf flüchtig. Nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Verjagen desselben werden beim Rektifizieren neben 2,5 g Vorlauf und einem geringen Nachlauf 16,9 g = 33 Proz. der Theorie *5-Isoamyl-2-acetothienon* vom Siedep. 148—154° (zur Hauptsache 149—151°) bei 13 mm Druck erhalten. Obstartig riechende, schwach gelbliche Flüssigkeit.

0,1573 g Subst.: 0,3876 g CO_2, 0,1188 g H_2O.

$C_{11}H_{16}OS$	Ber. C	67,35	H 8,14
	Gef. „	67,20	„ 8,40.

5-Isoamyl-2-acetothienon-semicarbazon,

 .

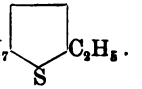
Angewandt: 1 g Keton in 7 ccm Alkohol und 1 g Semicarbazidchlorhydrat + 1 g Kaliumacetat in 3 ccm Wasser. Rohausbeute 1,14 g = 92 Proz. der Theorie.

Digitized by Google

Der Schmelzpunkt steigt von 204° beim zweimaligen Umkrystallisieren aus Alkohol auf 212° nach vorherigem Sintern. Weiße Blättchen, die sich am Licht gelb färben.

0,1223 g Subst.: 18,0 ccm N bei 18° und 754 mm.

$C_{12}H_{19}ON_3S$ Ber. N 16,60
Gef. „ 16,87.

2-Äthyl-5-propylthiophen,  .

25 g nach der Vorschrift von Clemmensen[1]) amalgamierte Zinkspäne, 6 g 5-Äthyl-2-propiothienon und 10 ccm Salzsäure 1:1 wurden unter Rückfluß auf 80° erwärmt; innerhalb 2 Stunden wurden weitere 20 ccm Salzsäure der gleichen Konzentration in Anteilen von 10 ccm und während weiterer 10 Stunden bei einer Badtemperatur von 70° noch 50 ccm konz. Salzsäure in Anteilen von 5 ccm zugegeben. Während der ganzen Reaktionszeit vollzog sich neben lebhafter Wasserstoffentwicklung eine schwache Entbindung von Schwefelwasserstoff, besonders nach jeweiligem Zusatz von Säure. Das zum Schluß auf der wäßrigen Flüssigkeit schwimmende Öl wurde mit Äther aufgenommen, auch das Zink wurde mit Äther digeriert, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Der Ätherrückstand ergab beim Fraktionieren neben sehr wenig Vorlauf *2-Äthyl-5-propylthiophen* vom Siedep. 195—198° (Hauptmenge 196—197°) als farblose, kohlenwasserstoffartig riechende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 2,4 g = 43 Proz. der Theorie.

0,1741 g Subst.: 0,4462 g CO_2, 0,1442 g H_2O.

$C_9H_{14}S$ Ber. C 70,13 H 9,09
Gef. „ 69,90 „ 9,21.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1837 (1913).

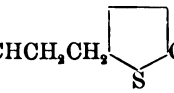
Digitized by Google

2,5-Dipropylthiophen,

Die Reduktion wurde in gleicher Weise wie oben vorgenommen, und zwar wurden 60 g amalgierte Zinkspäne, 15 g 5-Propyl-2-propiothienon und 25 ccm Salzsäure 1:1 zusammengegeben. Temperatur des Bades in den ersten $2^1/_2$ Stunden 90°; während dieser Zeit zweimalige Zugabe von im ganzen 40 ccm Salzsäure 1:1. Weitere 15 Stunden wurde auf 70—75° erwärmt und 110 ccm konz. Salzsäure in 10 Anteilen zugegeben. Die Schwefelwasserstoffentwicklung besonders bei der Säurezugabe war ziemlich kräftig. Die Aufarbeitung erfolgte wie oben. Bei zweimaligem Fraktionieren wurde nach geringem Vorlauf *2,5-Dipropylthiophen* vom Siedep. 212 bis 216° (Hauptanteil 213—214°) in einer Ausbeute von 4,8 g = 34 Proz. der Theorie als farblose Flüssigkeit erhalten.

0,1152 g Subst.: 0,3011 g CO_2, 0,1003 g H_2O.

$C_{10}H_{16}S$	Ber. C 71,44	H 9,52
	Gef. „ 71,27	„ 9,67.

2-Äthyl-5-isoamylthiophen, 

Zur Reduktion wurden 65 g amalgamierte Zinkspäne, 16 g 5-Isoamyl-2-acetothienon und 10 ccm Salzsäure 1:1 verwandt. Bei einer Badtemperatur von 75—80° wurden innerhalb 6 Stunden 60 ccm gleicher Säure in Anteilen von je 10 ccm zugefügt. Die Temperatur wurde dann für weitere 7 Stunden auf 65—70° erniedrigt und noch 120 ccm konz. Salzsäure in Mengen von je 10 ccm zugegeben. Die Entwicklung von Schwefelwasserstoff war hier besonders lebhaft. Die Weiterbehandlung geschah wieder in gleicher Weise. Der dicke, braune Ätherrückstand gab beim Fraktionieren über Natrium nach wenig Vorlauf *2-Äthyl-5-isoamylthiophen* als ganz schwach gelb-

Digitized by Google

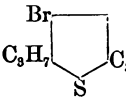
liche, bei 103,5—106,5° und 12 mm Druck siedende Flüssigkeit in einer Ausbeute von 5,3 g = 35,6 Proz. der Theorie.

0,1284 g Subst.: 0,3400 g CO_2, 0,1162 g H_2O.

$C_{11}H_{18}S$	Ber. C 72,52	H 9,89
	Gef. „ 72,21	„ 10,06.

Einwirkung von Sublimat auf 2-Äthyl-5-propylthiophen, 2,5-Dipropylthiophen und 2-Äthyl-5-isoamylthiophen.

Beim Zusammengeben der alkoholischen Lösungen der drei Dialkylthiophene mit der entsprechenden Menge gesättigter Sublimatlösung und 33 prozentiger Natriumacetatlösung schieden sich im Laufe von 6 Tagen kaum wägbare Mengen von Niederschlägen ab. Bei längerem Erhitzen zum Sieden wurden geringe Mengen gelber Niederschläge erhalten, die zum weitaus größten Teile in Alkohol unlöslich waren. Die in Lösung gegangenen Teile bildeten nach dem Isolieren zähe, gummiartige Massen. Die alkoholunlöslichen Anteile, gelbe, schwefelfreie Produkte, zeigten die qualitativen Reaktionen des einwertigen Quecksilbers, waren also wohl größtenteils Calomel. Charakteristische, krystallisierende Quecksilberchloridderivate konnten nicht erhalten werden.

3-Brom-2,5-dipropylthiophen, 

3,1 g Dipropylthiophen und 3,4 g Bromcyan wurden unter Rückfluß erwärmt. Bei 20—25° (Bad) färbte sich der Kolbeninhalt violett, bei 30° war alles Bromcyan gelöst und die Farbe in Dunkelviolett übergegangen. Die Temperatur wurde 4 Stunden auf 55—60° gehalten. Aufarbeitung wie beim Bromthiophen. Bei der Rektifikation des mit Wasserdampf übergetriebenen, in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknetes Öls wurden bei 10 mm Druck folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	1.	107—130°; 0,4 g.
„	2.	130—132,5°; 0,8 g; gelb.
„	3.	132,5—136°.

Fraktion 2 zeigte den Analysenwert des *Bromdipropylthiophens*:

Digitized by Google

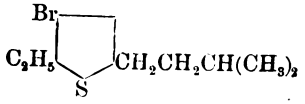
0,1835 g Subst.: 0,1395 g AgBr.

$C_{10}H_{15}BrS$	Ber. Br 32,40
	Gef. „ 32,34.

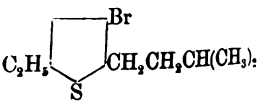
Die Ausbeute entspricht 17,5 Proz. der Theorie.

2-Äthyl-5-isoamylthiophen und Bromcyan.

Angewandt wurden 4 g Äthyl-isoamylthiophen und 3,6 g Bromcyan. Bei 30° (Bad) trat Violettfärbung ein: bei 55° wurde die Reaktion in 4 Stunden zu Ende geführt. Das Reaktionsgemisch sah zum Schluß dunkelviolett aus und war wenig flüssig; es hatte den Anschein, als ob viel Substanz sich zersetzt hätte. Die Ausbeute war dementsprechend nur gering; es wurden beim Rektifizieren des wie oben aufgearbeiteten Produktes nur 0,4 g = 7 Proz. der Theorie einer gelblichen, bei 122—127° und 14 mm Druck siedenden Flüssigkeit erhalten, die den Analysenwert des *Brom-äthyl-isoamylthiophens* ergab, das entweder der Formel



oder



entspricht.

0,1104 g Subst.: 0,0788 g AgBr.

$C_{11}H_{17}BrS$	Ber. Br 30,68
	Gef. „ 30,38.

(Geschlossen am 4. Dezember 1922.)

Digitized by Google

Über die Reduktion von Carbonylgruppen mit Zinkamalgam, ein Beitrag zur Theorie der Reduktion;

von *Wilhelm Steinkopf* und *Arthur Wolfram*.

(Eingegangen am 21. September 1922.)

Bei synthetischen Arbeiten, bei denen wir den 2-Thienylessigester benötigten dachten wir daran, ihn durch direkte Reduktion des Thienyl-glyoxylsäureesters nach der Clemmensenschen[1]) Methode mit amalgamiertem Zink und Salzsäure zu erhalten. Da aber voraussichtlich bei der Anwendung wäßriger Salzsäure gleichzeitige Verseifung des Esters zur entsprechenden Säure eintreten würde, wollten wir prüfen, ob sich nicht der Ester durch Reduktion in alkoholischer Lösung mit amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff gewinnen ließe. Wegen der Kostbarkeit des Thienyl-glyoxylsäureesters haben wir die Methode zunächst an verschiedenen Ketonsäureestern der aliphatischen und aromatischen Reihe erprobt. Vorher haben wir am Benzophenon feststellen wollen, ob überhaupt die reduzierende Kraft des angewandten Mittels ausreicht, um Carbonylgruppen zu Methylengruppen zu reduzieren. Wir sind in allen Fällen zu ziemlich komplizierten Verhältnissen gekommen, die aber unseres Erachtens für die Theorie der Reduktion überhaupt und die von Carbonylverbindungen im besonderen nicht ganz ohne Wert sind. Wir teilen zunächst die einzelnen Versuchsergebnisse mit und fügen zum Schluß die sich daraus ergebenden theoretischen Folgerungen an.

1. Reduktion von Benzophenon.

Nach der Methode von Clemmensen, mit amalgamiertem Zink und Salzsäure, nach der dieser eine Fülle

[1]) Ber. d. d. chen. Ges. 46, 1837 (1913); 47, 51, 681 (1914).

Digitized by Google

von Carbonylverbindungen sehr glatt zu den entsprechenden Methylenkörpern reduziert hat, ist Benzophenon noch nicht reduziert worden. Wir haben das nachgeholt und gefunden, daß dabei neben Spuren von durch den Geruch nachzuweisendem Diphenylmethan nur *Benzpinakon* entsteht, das sich fest auf dem Zink niederschlägt und wohl dadurch eine weitere Reduktion verhindert. Bei der Reduktion mit amalgamiertem Zink und trocknem Chlorwasserstoff in *alkoholischer* Lösung[1]) ging dagegen die Reduktion weiter, und es entstanden je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen *α-* und *β-Benzpinakolin*, *symm.-Tetraphenyläthylen* und *Diphenylmethan*. Das Tetraphenyläthylen ist außer in ganz geringen Mengen bei der Destillation über Zinkstaub[2]) bisher durch direkte Reduktion von Benzophenon noch nie gewonnen worden. Es entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Chloral und Benzol[3]) und kann ferner aus Benzophenonchlorid mit Zinkstaub oder Silber neben *α-* und *β*-Benzpinakolin[4]) sowie durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Diphenylmethan[5]) erhalten werden. Somit liegt in unserem Verfahrem die bequemste Methode seiner Darstellung vor; die Ausbeute beträgt allerdings bestenfalls nur 45 Proz. Da man aber *β*-Benzpinakolin leicht und quantitativ nach Paal[6]) aus Benzophenon mit Acetylchlorid und Zinkstaub darstellen kann und dieses sich, wie wir fanden, mit 86prozentiger Ausbeute in alkoholischer Lösung zu Tetraphenyläthylen

[1]) Linnemann, A. **133**, 1 (1865), hat beim Arbeiten mit Zink und Schwefelsäure in Alkohol bei Zimmertemperatur Benzpinakon erhalten.

[2]) Städel, Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 189 (1873); **9**, 562 (1876); diese Annalen **194**, 307 (1878).

[3]) H. Biltz, diese Annalen **296**, 229 (1897).

[4]) O. Lohse, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 1789 (1896).

[5]) J. Norris, R. Thomas und B. M. Brown, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2958 (1910).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 911 (1884).

Digitized by Google

reduzieren läßt, so dürfte dies die beste Art seiner Gewinnung sein.

Es fiel uns auf, daß wir bei unserem Verfahren wohl das monomolekulare Reduktionsprodukt, das Diphenylmethan, aber nie das dimolekulare Reduktionsendprodukt, das Tetraphenyläthan, sondern statt dessen stets das *Tetraphenyläthylen* erhielten, obwohl doch jenes nach Anschütz[1]) leicht aus diesem durch Reduktion mit Alkohol und Natrium in Benzol gewonnen werden kann. Wir sind daher durch einige Versuche dem Reaktionsmechanismus nachgegangen.

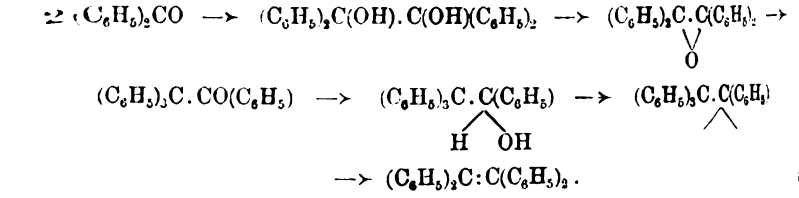
Wenn auch Benzophenon selbst bisher noch nicht direkt zu Tetraphenyläthylen reduziert worden war, so waren doch nach Willstätter und Goldmann[2]) verschiedene substituierte Benzophenone, wie das p-Dimethylaminobenzophenon und das Michlersche Keton, der analogen Reaktion unter Bildung der entsprechenden Äthylenverbindungen beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure mit und ohne Alkohol zugänglich gewesen. Dort führte die Reaktion nicht über die betreffenden *Hydrole*, sondern über die *Pinakone*. Ebenso liegen die Verhältnisse bei uns: Benzhydrol gibt mit amalgamiertem Zink und Salzsäure in Alkohol nur *Diphenylmethan* mit 82 Proz. Ausbeute, Benzpinakon dagegen und β-Benzpinakolin, das ja aus Benzophenon nur über das Benzpinakon entstehen kann, gaben unter den gleichen Verhältnissen *Tetraphenyläthylen*, das erstere mit 39, das letztere mit 86 Proz. Ausbeute.

Nach diesen Versuchen ist es sicher, daß die Bildung des Tetraphenyläthylens *nicht* über das Benzhydrol, und bei der schlechten Ausbeute aus Pinakon *wahrscheinlich*, daß sie wohl über dieses, aber nicht direkt, sondern auf dem Umwege über das α- und β-Benzpinakolin verläuft. Daß es überhaupt entsteht, verdankt es der Eigenart

[1]) Diese Annalen **235**, 223 (1886).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 3765 (1906).

Digitized by Google

des Reduktionsmittels, das nicht nur reduzierend, sondern auch umlagernd und wasserentziehend zu wirken vermag. Danach würde sich die Bildung des Tetraphenyläthylens nach folgenden Formeln vollziehen:



Dabei wird angenommen, daß das β-Benzpinakolin zunächst zum Pinakolinalkohol reduziert wird, der durch Wasserabspaltung in ein Methylenderivat übergeht, das sich zum gesättigteren Tetraphenyläthylen umlagern muß. Durch Reduktion mit den üblichen Reduktionsmitteln ist dieser Alkohol noch nie erhalten worden. Delacre[1]) bekam ihn aus β-Benzpinakolin mit Zinkäthyl und gibt an, daß er leicht in Tetraphenyläthylen durch Wasserabspaltung übergeht. Daß die Reduktion des Benzpinakolins Schwierigkeiten bereitet, liegt offenbar daran, daß durch den Triphenylmethylrest einerseits und die vierte Phenylgruppe andererseits so viel Valenzkräfte des Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe beansprucht werden, daß die Carbonylgruppe relativ gesättigt ist und nur schwer noch zwei Wasserstoffatome addiert. Wird sie durch die Eigenart des Reduktionsmittels dazu gezwungen, so ist aus denselben Gründen klar, daß sie den sekundären Alkoholrest leicht, besonders unter dem Einfluß des gelösten wasserfreien Chlorzinks, als Wasser abstößt.

Unsere Versuche machen es wahrscheinlich, daß auch bei den oben erwähnten Versuchen von Willstätter und Goldmann die Reduktion des p-Dimethylaminobenzophenons und des Michlerschen Ketons nicht nur über die Pinakone, sondern auch über die entsprechen-

[1]) Beilstein, III. Aufl. II. 1095.

Digitized by Google

den Pinakoline zu den Äthylenen führt. Daß hier die Reduktion der Pinakoline zu den betreffenden Alkoholen schon mit Zinn und Salzsäure verläuft, dürfte seinen Grund darin haben, daß bei ihnen infolge der Anwesenheit der positiven Dimethylaminogruppen die Carbonylgruppen einen ungesättigten Charakter aufweisen, wie umgekehrt nach Staudinger und Anthes[1]) die Reaktionsträgheit des Phosgens in der Anwesenheit der beiden negativen Chloratome begründet ist, die der Carbonylgruppe einen gesättigten Charakter verleihen.

Daß bei unserer Reduktion des Benzophenons kein Tetraphenyläthan entsteht, ist jetzt erklärlich. Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, vermag amalgamiertes Zink unter den Bedingungen unserer Arbeitsweise wohl gut zu reduzieren, aber nur schlecht zu hydrieren, so daß sich das Äthan aus dem Äthylen, dessen Hydrierung infolge der starken Inanspruchnahme der Valenzkräfte der Äthylenkohlenstoffe ohnedies erschwert ist, nicht bilden kann. Durch Reduktion des Benzpinakons entsteht es aber offenbar deshalb nicht, weil unter den gegebenen Umständen dessen Umlagerung in α- und β-Benzpinakolin sehr viel rascher als seine Reduktion verläuft. Das zeigt schon der Umstand, daß Benzpinakon als Zwischenprodukt bei unserer Reduktion niemals gefaßt werden konnte.

2. Reduktion von Acetessigester.

Die Arbeitsweise bei der Reduktion des Acetessigesters und der übrigen Ketonsäureester war stets die gleiche: Der Ester wurde in völlig absolutem Alkohol gelöst, amalgamiertes Zink hinzugegeben und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das Zink amalgamierten wir nicht nach der Angabe Clemmensens in neutraler, sondern in schwach saurer Lösung. Im ersten Falle erhält das Zink einen mattgrauen,

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1419 (1913).

Digitized by Google

schwammigen Überzug von Quecksilber, der beim Einleiten von Chlorwasserstoff zum Teil losgerissen wird. Im zweiten Falle schlägt sich das Quecksilber in dichter, metallisch glänzender Schicht nieder, es läßt sich dann auch von anhaftendem Wasser leicht und völlig durch Abspülen mit Alkohol befreien. Beim Acetessigsäure-, Lävulinsäure- und Benzoylessigsäureester ließ sich schon in der Kälte aller Sauerstoff reduktiv entfernen; Benzoylameisensäureester verhielt sich dagegen sowohl in der Kälte wie in der Wärme völlig anders.

Bei der Reduktion des Acetessigesters erhielten wir ein inkonstant siedendes Gemisch, in dem *Buttersäureester* mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Dieser Ester, der allerdings nur in mäßiger Ausbeute erhalten wurde, enthielt aber noch einen ihm in Siedepunkt und der Zusammensetzung nahestehenden ungesättigten Ester in Mengen von 9—10 Proz., wie die quantitative Bromierung nach Mc. Ilhiney zeigte. Daß in der Tat *Crotonsäureester* mit entstanden war, ergab die Verseifung einer etwas höher, bei 140° siedenden Fraktion. Auch der *β-Chlorbuttersäureester*, der in den bei 158—172° siedenden Teilen durch Überführung in *β-Amidobuttersäureamid* festgestellt werden konnte, verdankt der Bildung des Crotonsäureesters seine Entstehung.[1]) Es ist nicht anzunehmen, daß bei dem angewandten Überschuß an Reduktionsmittel der Crotonsäureester Zwischenprodukt der Buttersäureesterbildung ist und durch unvollständige Reduktion zum Teil erhalten geblieben ist. Tatsächlich ließ sich auch reiner Crotonsäureester unter den gleichen Verhältnissen nicht zu Buttersäure reduzieren.[2]) *Der*

[1]) Vielleicht ist auch z. T. Isocrotonsäureester und Vinylessigester entstanden. Auffallend war, daß der die ungesättigten Anteile enthaltende Buttersäureester sehr schnell Brom verbrauchte, während reiner Crotonsäureester damit fast nicht reagiert.

[2]) Nach Bulk, diese Annalen **139**, 66 (1866), wird Crotonsäure in *wäßriger* Schwefelsäure mit Zink glatt zu Buttersäure reduziert.

Digitized by Google

Crotonsäureester muß also ein selbständiges Nebenprodukt bei der Reduktion des Acetessigesters sein.

Die Abwesenheit von β-Oxybuttersäureester konnte sehr wahrscheinlich gemacht werden durch das Ausbleiben der Reaktion von **Black**[1]) mit Wasserstoffsuperoxyd, das ihn in Acetessigester überführt, der mit Hilfe der Eisenchloridreaktion leicht hätte erkannt werden müssen. Weitere Produkte sind sicher bei der Reduktion entstanden, konnten aber nicht isoliert werden.

3. Reduktion von Lävulinsäureester.

Die Reduktion lieferte auch hier ein reichlich kompliziertes Gemisch, in dem *n-Valeriansäureester* durch sein gut krystallisierendes Amid mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Auch hier war die Ausbeute infolge der Nebenreaktionen gering; zudem enthielt der Ester ebenfalls 8—9 Proz. ungesättigter, mit Brom reagierender Anteile. In Betracht kommen hier nur der *Allylessigsäureester* (I) und der *Äthyliden-propionsäureester* (II)

$CH_2{=}CHCH_2CH_2COOC_2H_5$ (I); $CH_3CH{=}CHCH_2COOC_2H_5$ (II).

Von diesen konnten wir die Anwesenheit des letzteren durch Verseifung des Estergemisches mit 10 prozentiger, heißer Natronlauge, wobei nach **Fittig**[2]) sich ein Gleichgewicht zwischen Äthylidenpropionsäure, β-Oxyvaleriansäure und Propylidenessigsäure einstellt, von denen nur die β-Oxyvaleriansäure mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, in einer im experimentellen Teile näher beschriebenen Weise wahrscheinlich machen, während wir über die An- oder Abwesenheit des Allylessigsäureesters nichts aussagen können. Die Anwesenheit von γ-Oxyvaleriansäureester, der bei der Destillation des Gemisches unter Atmosphärendruck nach **Fittig** und **Neugebauer**[3]) in Valerolacton und Alkohol hätte zerfallen und in dieser Form durch die Löslichkeit des Lactons in Wasser sich hätte finden lassen müssen, konnte nicht festgestellt werden.

---

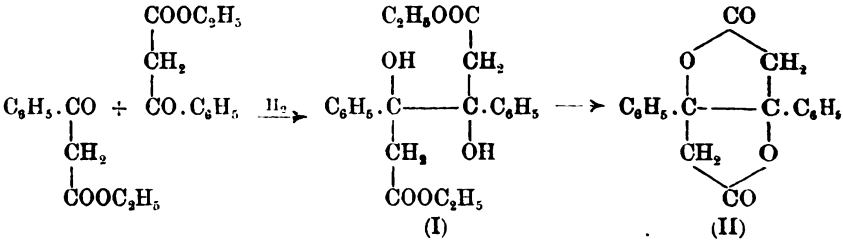
[1]) Zentralbl. **1908**, II, 1896.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 40 (1893).
[3]) Diese Annalen **227**, 101 (1885).

Digitized by Google

Auch hier kann bei dem angewandten Überschuß des Reduktionsmittels nicht angenommen werden, daß der neben dem Valeriansäureester gebildete ungesättigte Ester unvollständig reduziertes Zwischenprodukt der Reaktion gewesen ist; er muß auch Nebenprodukt gewesen sein.

4. Reduktion des Benzoylessigesters.

Die Reduktion des Benzoylessigesters mit nicht amalgamiertem Zink und Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung ist schon früher von Beschke[1]) durchgeführt worden. Er erhielt dabei *2,3-Diphenyl-pentadilacton* (II) als Umwandlungsprodukt primär entstandenen rac.-β,β'-Dioxy-β,β'-diphenyladipinsäureesters (I):



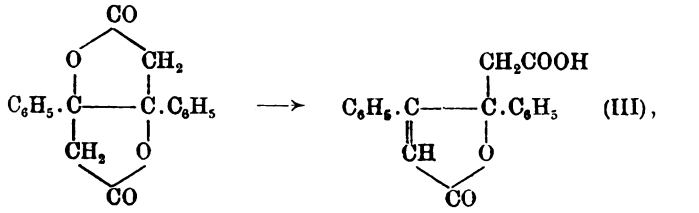
Weitere Reduktionsprodukte sind von ihm nicht isoliert worden, er erwähnt nur, daß es ihm nicht gelang, das Auftreten des meso-Dioxydiphenyl-adipinsäureesters nachzuweisen. Wir haben die Reduktion sowohl mit amalgamiertem, wie mit nicht amalgamiertem Zink durchgeführt, erhielten dabei aber etwas abweichende Resultate, vielleicht weil Beschke genaue Arbeitsvorschriften nicht angibt, und wir daher möglichen Falles unter etwas anderen Verhältnissen arbeiteten.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Benzoylessigester, Alkohol und nicht amalgamiertem Zink scheidet sich in der Tat, wie Beschke angibt, nach einiger Zeit das Pentadilacton in Kristallen ab, seine Isolierung gelang aber höchstens in einer Ausbeute

[1]) Diese Annalen **391**, 111 (1912).

Digitized by Google

von 20 Proz. der Theorie. Versucht man, durch längeres Reduzieren die Ausbeute zu verbessern, so geht das Dilacton wieder in Lösung; dafür läßt sich dann *Δ^1-2,3-Diphenyl-crotonlacton-3-essigsäure* (III) aus der Lösung herausarbeiten,



(III),

d. h. das Dilacton hat die Aufspaltung, die es nach Beschke beim Lösen in Eisessig durch wenig Piperidin erleidet, wahrscheinlich unter dem katalytischen Einfluß des Chlorzinks ebenfalls erlitten. Außerdem konnte aus der Reaktionslösung ein Gemisch von *Zimtsäure-* und *Hydrozimtsäureester* isoliert werden, in dem die beiden Komponenten durch Verseifung und Trennung der freien Säuren nach Liebermann[1]) identifiziert werden konnten. Schließlich entstanden noch hochviscose Verbindungen, die bei den Versuchen mit amalgamiertem Zink sich ebenfalls bildeten und dabei näher untersucht wurden.

Die Resultate der Reduktion mit amalgamiertem Zink waren in diesem Falle nicht sehr verschieden von denen mit nicht amalgamiertem. Es entstand gleichfalls das Dilacton, dagegen wurde nur *Hydrozimtsäureester* und keine Spur von Zimtsäureester gefunden. Da aber mit nicht amalgamiertem Zink, also unter milderen Versuchsbedingungen, auch Zimtsäureester nachgewiesen werden konnte, und da sich nach unseren Versuchen Zimtsäureester leicht und quantitativ mit amalgamiertem Zink und Alkohol zu Hydrozimtsäureester reduzieren läßt, muß angenommen werden, daß in diesem Falle der ungesättigte Ester *Zwischen*produkt bei der Bildung des gesättigten gewesen ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 154 (1890).

Digitized by Google

Außerdem wurde als weiteres Reduktionsprodukt des Benzoylessigesters wie auch beim Arbeiten mit nicht amalgamiertem Zink ein zähflüssiges Öl isoliert. Es ließ sich zwar nicht völlig reinigen, doch zeigen Analysen und Molekulargewichtsbestimmung, daß in dem Körper ein Ester vorliegt von derselben empirischen Zusammensetzung und Molekulargröße wie die erwähnten Dioxydiphenyl-adipinsäurecester. Durch Verseifung entsteht daraus eine harzige Säure. Über die Konstitution derselben können wir noch gar nichts aussagen.[1])

5. Reduktion des Benzoylameisensäureesters und der freien Säure.

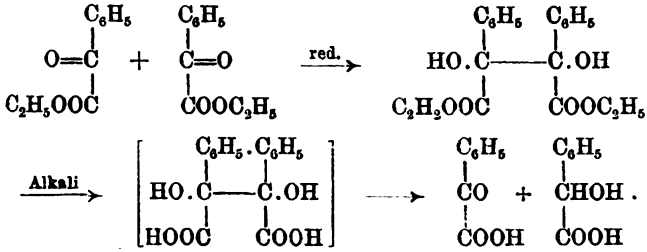
Die Reduktion des Benzoylameisensäureesters zum Phenylessigester war ja eigentlich der Zweck der ganzen Untersuchung, um dann durch Übertragung der Reaktion in die Thiophenreihe eine bequeme Darstellungsweise des Thienylessigesters zu erzielen. Während aber in allen vorhergehenden Fällen, bei denen allerdings die Carbonylgruppe sich stets in Nachbarschaft zu einer Methylengruppe befand, abgesehen von Nebenreaktionen die Reduktion der Carbonyl- zur Methylengruppe schon bei Zimmertemperatur gelang, führte die Reduktion des Benzoylameisensäureesters, ganz gleich, ob man in der Kälte oder bei 100° arbeitete, stets nur zum *Mandelsäureester*. Phenylessigester entstand auch nicht in Spuren.

Als zweites Reduktionsprodukt ließ sich der bisher unbekannte *Diphenylweinsäureester* (IV) als ein in schönen

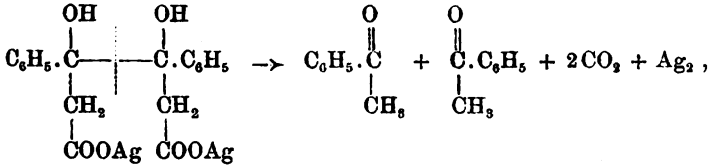
[1]) In kleiner Menge ließ sich ein schön krystallisierendes Natriumsalz einer Säure isolieren, die sich beim Versuch, sie umzukrystallisieren, leicht zersetzte. Da nach Beschke die meso-β,β'-Dioxy-β,β'diphenyladipinsäure ebenfalls ein schön krystallisierendes Natriumsalz gibt und sich nicht ohne Wasserabspaltung umkrystallisieren läßt, liegt hier ein Hinweis dafür vor, daß vielleicht bei der Reduktion neben dem racemischen auch der meso-Ester entstanden ist. In einem Falle gelang es, durch Umkrystallisieren der aus dem Na-Salz erhaltenen Säure zu einem Körper vom Schmelzp. 195° zu kommen. Die aus dem meso-Ester erhaltene Säure zeigt den Schmelzp. 205° [Beschke, diese Annalen **384**, 157 (1911)].

Digitized by Google

Nadeln vom Schmelzp. 116° krystallisierender Körper isolieren. Die Konstitution dieses Esters, der das Pinakon des Benzoylameisensäureesters darstellt, ließ sich leicht durch Behandeln mit Natronlauge bei 80—85° beweisen. Dabei löst er sich spielend auf; beim Ansäuern resultiert aber nicht die freie Diphenylweinsäure, sondern *Mandelsäure* und *Benzoylameisensäure*, eine Disproportionierung, die auch andere substituierte Glykole, z. B. Benzpinakon, wenn auch schwerer erleiden.



Ob dem Diphenylweinsäureester die racemische oder die meso-Form zukommt, muß vorläufig unentschieden bleiben. Da aber nach Beschke[1]) das Silbersalz der meso-β,β'-Dioxy-β,β'-diphenyladipinsäure beim Erhitzen zwar auch eine Spaltung der C-C-Bindung, aber unter Bildung von 2 Molekülen Acetophenon erleidet.



wonach man in unserem Falle die Entstehung von 2 Molekülen Benzaldehyd hätte erwarten sollen, darf man wohl den Analogieschluß ziehen, daß der Diphenylweinsäureester vermutlich der racemischen Form entspricht.

Wir haben auch die freie Benzoylameisensäure reduziert, und zwar nach Clemmensen, d. h. in wäßriger Salzsäure bei 100°. Dagegen bestanden allerdings zu-

[1]) Diese Annalen **384**, 145 (1911).

Digitized by Google

erst Bedenken, da zu befürchten war, daß sie dabei zum Teil in Benzoesäure und Kohlenoxyd zerfallen würde. Das ist aber nicht der Fall, vielmehr wird sie in glatter Reaktion ebenfalls nur bis zur *Mandelsäure* reduziert, die wir in reinem Zustande in einer Ausbeute von 70 Proz. erhielten. Das Clemmensensche Reduktionsmittel wirkt also in diesem Falle nicht anders als z. B. Natriumamalgam. Weitere Reduktionsprodukte wurden nicht gefunden, insbesondere fand keine Pinakonbildung statt. Das ist erklärlich; denn wenn sie eintrat, mußte freie Diphenylweinsäure entstehen; diese würde in Mandelsäure und Benzoylameisensäure zerfallen und letztere dann wieder weiter reduziert werden. Endprodukt wäre also auch hier lediglich Mandelsäure.

6. Reduktion von Acetophenon.

Clemmensen hat bei seinen Reduktionsversuchen zwar auch zuweilen die Bildung von Nebenprodukten beobachtet, dieselben aber niemals näher untersucht. Das ist insofern bedauerlich, als man gerade durch sie besser einen Einblick in den Reaktionsmechanismus hätte gewinnen können. Da wir durch unsere Resultate bei der Reduktion von Ketocarbonsäureestern zu gewissen theoretischen Vorstellungen gekommen waren, die wir weiter beweisen oder doch wahrscheinlich machen wollten, haben wir zwei der von ihm durchgeführten Reduktionen, die des Acetophenons und des Benzaldehyds, näher studiert.

Bei der Reduktion des Acetophenons verwendet Clemmensen[1]) auf 100 g Acetophenon 400 g amalgamiertes, granuliertes Zink und so viel Salzsäure 1:2, daß das Zink davon bedeckt wird. Er erwärmt (wie hoch, gibt er nicht an) 6 Stunden und erhält 80 Proz. Äthylbenzol vom Siedep. 135—136° neben gewissen Mengen harziger Nebenprodukte, die er auf die primäre Bildung von Styrol und dessen Polymerisation zurückführt. Bei Anwendung von nur so viel Salzsäure, daß sie zur Umwandlung des Acetophenons in

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 1838 (1913).

Digitized by Google

Äthylbenzol nicht ausreicht, erhält er in der Hauptsache Styrol vom Siedep. 140—141°, und er schließt daraus, daß die Reaktion sich in 2 Phasen entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5.CO.CH_3 + H_2 \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH_2 + H_2 \longrightarrow C_6H_5.CH_2CH_3$$

vollzieht. Die Reinheit seines Äthylbenzols hat er weder durch Analyse, noch durch den Brechungsexponenten noch durch den negativen Verlauf der Bromreaktion bewiesen.

Wir haben die Bedingungen von vornherein schärfer gewählt durch Anwendung einer konzentrierteren Säure (1:1) und indem wir während der ganzen Reduktion, die wir durch Erhitzen auf dem Wasserbade vornahmen, kräftig auf der Maschine schüttelten. Der einzige Unterschied war, daß wir statt des granulierten Zinks, das uns gerade nicht zur Verfügung stand, sehr dünne Zinkspäne verwandten, die aber infolge ihrer großen Oberfläche mindestens ebensogut reduzieren mußten. Unsere Resultate weichen nun nicht unwesentlich von denen Clemmensens ab.

Zunächst gelang es uns niemals, eine auch nur annähernd so gute Ausbeute an Äthylbenzol unter unseren Arbeitsbedingungen zu erhalten wie Clemmensen. Sie betrug besten Falles etwa die Hälfte. Außerdem war, wie Brechungsexponent, unscharfer, bis auf über 140° steigender Siedepunkt und positiv, wenn auch schwach verlaufende Bromreaktion zeigte, das Äthylbenzol in keinem Falle in völlig reinem Zustande zu erhalten. Selbst bei ganz besonders großem Überschuß an Reduktionsmittel war es stets noch styrolhaltig. Ebensowenig war es uns möglich, durch Reduktion von Styrol zu einem völlig reinen Äthylbenzol zu gelangen. Die Siedegrenzen lagen zwar hier enger (bis 138°) und auch der Brechungsexponent war dem von Äthylbenzol schon recht nahe, indessen wurde Brom noch immer in geringem Maße verbraucht. Die Verhältnisse liegen also hier ganz ähnlich wie bei der Reduktion des Acetessigesters und Lävulinsäureesters, wobei ja auch eine quantitative Reduktion nicht möglich war. Andererseits gelang es

Digitized by Google

uns bei Anwendung von unterschüssiger Salzsäure (wir verwandten noch weniger, als zur Bildung von Styrol erforderlich ist) nicht, ein in der Hauptsache aus Styrol bestehendes Produkt zu erhalten. Wir erhielten auch dabei Äthylbenzol mit einem gewissen und zwar nicht größeren Gehalt an Styrol. Auch die übrigen dabei entstehenden Reduktionsprodukte waren dieselben wie mit überschüssiger Salzsäure; nur trat ein Teil des Acetophenons gar nicht in Reaktion. Das ist auch erklärlich, denn selbst wenn man den von Clemmensen angegebenen Reaktionsmechanismus annimmt, so wäre es doch unwahrscheinlich, daß die beiden Reaktionsstufen Acetophenon-Styrol und Styrol-Äthylbenzol zeitlich so getrennt verlaufen, daß zuerst nur die erste und erst nach völliger Umwandlung des Acetophenons in Styrol dessen Reduktion zu Äthylbenzol vor sich gehen sollte.

Außer Äthylbenzol wurden nicht unerhebliche Mengen höher siedender Reduktionsprodukte erhalten. Das waren unscharf bei etwa 288—309° siedende, schön blau fluoreszierende Flüssigkeiten, die nach Analyse und positiv verlaufender Bromreaktion aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen der Form $C_{16}H_{16}$ und $C_{16}H_{18}$ bestanden. Der Entstehung nach kann hier nur das *flüssige Distyrol*, das nach E. Erlenmeyer[1]) durch Erhitzen von Styrol und Salzsäure entsteht, und dem nach Stobbe und Posnijak[2]) die Formel eines *α,γ-Diphenyl-α,β-butens* zukommt, sowie dessen Reduktionsprodukt, das *α,γ-Diphenylbutan* vorgelegen haben.

Schließlich entstand noch ein glasartig erstarrender Rest von dem Aussehen des sogenannten Metastyrols. Durch Destillation im Hochvakuum ließ sich daraus ein bei 218—225° (0,5—1 mm) siedendes hochviscoses Öl isolieren, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ein trimeres Styrol von der Formel $C_{24}H_{24}$ darstellt. Ob hier ein wahres Polymerisationsprodukt

[1]) Diese Annalen **135**, 122 (1865).
[2]) Diese Annalen **371**, 287 (1909).

Digitized by Google

wie in reinem Metastyrol, oder ein konstitutionell davon verschiedenes vorliegt, vermögen wir noch nicht zu sagen. Wir bezeichnen den Körper vorläufig als *Tristyrol*. Der Rückstand der Hochvakuumdestillation hatte ganz das Aussehen des Metastyrols, das sicher zum Teil darin vorlag, aber noch durch Tristyrol verunreinigt war; auch durch Ausfällen aus der benzolischen Lösung mit Alkohol nach Stobbe und Posnijak[1]) ließ es sich nicht völlig davon befreien, denn das erhaltene Produkt gab noch immer eine geringe Gefrierpunktsdepression, während sich reines Metastyrol als völlig kolloidaler Körper verhält.

In einem Falle, in dem wir das Zink nicht nach der Vorschrift von Clemmensen, sondern in schwach saurer Lösung amalgamierten, konnten wir in den bei 300—315° siedenden Teilen das Vorhandensein des *γ-Keto-β,β-diphenylbutans*, des Piuakolins des Acetophenons, $(C_6H_5)_2(CH_3).C.CO.CH_3$, nachweisen.

Wir haben Acetophenon auch in absolut-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur reduziert, und sind dabei zu nicht unerheblich anderen Resultaten gekommen. Äthylbenzol wurde trotz Anwendung eines großen Überschusses an Reduktionsmittel überhaupt nicht erhalten, dafür aber in erheblicher Menge *Styrol*, das zum Teil durch Chlorwasserstoffaddition in *α-Chloräthylbenzol* übergegangen war. Außerdem bildeten sich wieder die bei etwa 300° siedenden Anteile, aus denen übrigens *Acetophenonpinakon* isoliert werden konnte, und die glasig erstarrenden, metastyrolartigen Massen.[2])

7. Reduktion von Benzaldehyd.

Die Reduktion des Benzaldehyds haben wir nur nach Clemmensen, also in wäßriger Salzsäure, vor-

[1]) Diese Annalen **371**, 265 (1909).

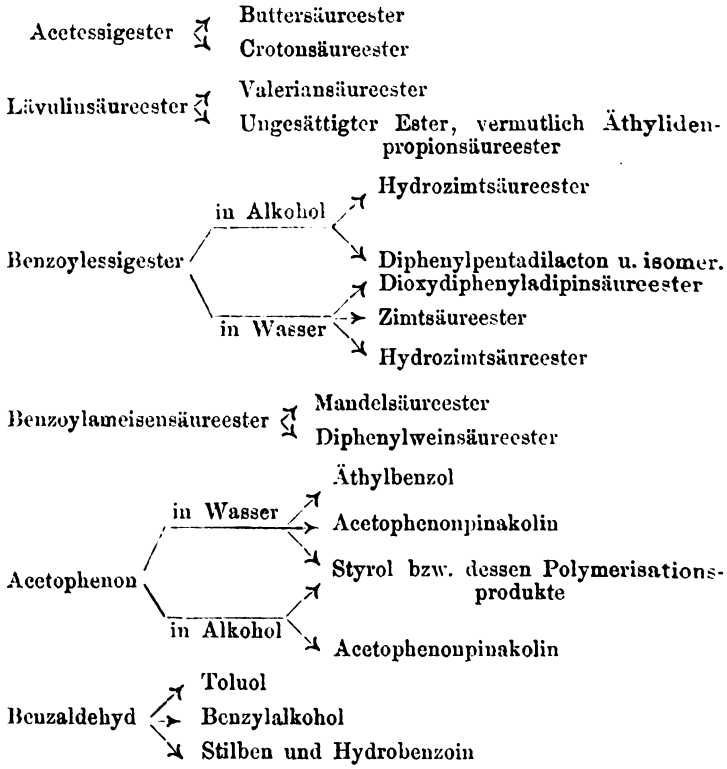
[2]) Thörner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1988 (1878), haben Acetophenon mit Zink und konz. Salzsäure in alkoholischer Lösung reduziert und dabei außer Acetophenonpinakon und Pinakolin bei 300—310° siedende, nicht näher untersuchte Anteile erhalten, die offenbar mit den von uns erhaltenen identisch waren.

Digitized by Google

genommen, und zwar wandten wir absichtlich zu geringe Mengen davon an, um die Zwischen- und Nebenprodukte der Reaktion besser kennen zu lernen. Wir erhielten dabei *Toluol* und *Benzylalkohol* als mit Wasserdampf flüchtige Produkte und einen nicht flüchtigen Rückstand, aus dem wir *Hydrobenzoin* und *Stilben* isolieren konnten.

Theoretische Betrachtungen.

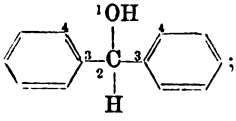
Die bei der Reduktion der vier Ketonsäureester und des Acetophenons sowie des Benzaldehyds erhaltenen Produkte sind folgende:



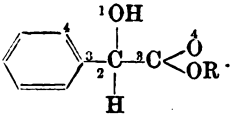
Man ersieht daraus zunächst, daß die an sich sehr elegante Reduktion von Carbonylverbindungen nach Clemmensen, besonders wenn man noch die verwickelten

Digitized by Google

Verhältnisse beim Benzophenon dazu nimmt, sowohl in wäßriger wie in alkoholischer Salzsäure durchaus nicht immer so einfach verläuft, wie es nach den Angaben Clemmensens den Anschein hat, ja daß sie nicht einmal immer bis zu den Methylenverbindungen, sondern im Falle der Benzoylameisensäure und ihres Esters nur bis zum entsprechenden Carbinol führt. Das ist aber besonders auffallend. Denn nach Vorländers Theorie der reaktiven Gruppen sollte Benzoylameisensäure sich ebenso leicht wie Benzhydrol reduzieren lassen, da in beiden Verbindungen zwei Doppelbindungen sich in der reaktiv begünstigenden Stellung 3,4 zu den Hydroxylgruppen befinden:



;



.

Auch nach den Versuchen von Klages[1]) sollte man eine besonders leichte Reduzierbarkeit annehmen, da nach ihm gerade solche Alkohole, die die Hydroxylgruppe in Nachbarschaft zu Doppelbindungen haben, durch die Möglichkeit des direkten Ersatzes der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff, wenigstens gegenüber Natrium und Alkohol, ausgezeichnet sind.

Weiter ergibt die Zusammenstellung, daß, wenigstens unter unseren Arbeitsbedingungen, beim Acetessigester, Lävulinsäureester und beim Acetophenon neben den gesättigten stets ungesättigte Anteile in geringerer oder größerer Menge erhalten wurden, von denen gezeigt werden konnte, daß sie nicht Zwischen-, sondern Nebenprodukte der Reaktion sind. Das gleiche Reduktionsmittel führt also unter gleichen Bedingungen zum Teil zu gesättigten, zum Teil zu ungesättigten Reduktionsprodukten.

Diese an sich auffallende Tatsache erklären wir uns so: Wie weit eine Carbonylverbindung reduziert wird, wird von der Natur des Reduktionsmittels abhängen. Aber der Reaktionsmechanismus wird dabei, gleiche

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2587 (1906).

Digitized by Google

qualitative Wirkung des Reduktionsmittels vorausgesetzt, stets der gleiche sein. Primär wird offenbar stets *ein* Wasserstoffatom sich an den Carbonylsauerstoff anlagern, eine Anschauung, die durch die in vielen Fällen stattfindende Pinakonbildung erhärtet wird, und zu der auch Böeseken und Cohen[1]) bei ihren Studien der Reduktion aromatischer Ketone gelangt sind. Dabei bilden sich also zunächst Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff der Form $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\!>\!C(OH)-$. Diese können entweder der Polymerisation unter Pinakonbildung anheimfallen, oder reduktiv weiter verändert werden. Welche der beiden Reaktionen sich ausschließlich oder doch zum überwiegenden Teile vollzieht, wird von der Konstitution der Verbindungen und vom Reduktionsmedium abhängen. Daß nun bei der Weiterreduktion der auch beim Acetessigester, Lävulinsäureester, Benzoylessigester und Acetophenon primär anzunehmenden Radikale neben den gesättigten auch ungesättigte Verbindungen entstehen, erklären wir uns so, daß zunächst durch Wasserstoffanlagerung sich Alkohole bilden und diese durch Wasserabspaltung wieder in ungesättigte Radikale zerfallen:

$$RCH_2-\underset{|}{CH}.OH \xrightarrow{+H} RCH_2-CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} \underset{|}{RCH}-\underset{|}{CH_2}.$$

Diese Radikale können entweder ihre freien Valenzen intramolekular absättigen — dann entstehen die ungesättigten Verbindungen; oder sie können zwei weitere Wasserstoffatome aufnehmen — dann bilden sich die gesättigten Derivate:

$$\begin{matrix}RCH-CH_2\\|\quad\;|\end{matrix} \longrightarrow RCH=CH_2;$$

$$\begin{matrix}RCH-CH_2\\|\quad\;|\end{matrix} \xrightarrow{+H_2} RCH_2-CH_3.$$

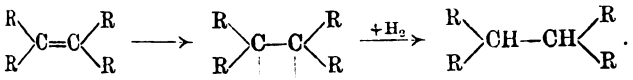
[1]) Böeseken und Cohen, Koninklijke Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam, Proc. **16**, 91, 962; **17**, 849 (1905); Zentralbl. **1915**, I, 1376, 1377. Siehe auch Cohen, Rec. trav. chim. **38**, 72, 113 (1919); Zentralbl. **1919**, I, 832; III, 160. Tschitschibabin, pr. Ch. **86**, 381 (1912).

Digitized by Google

Daß bei der Reduktion von Alkoholen auch mit anderen Reduktionsmitteln primär Wasserabspaltung stattfindet, hat schon Klages[1]) bewiesen, so beim Isobutyrylphenetol, das dabei Isobutenylphenetol liefert:

$$(C_2H_5O)C_6H_4.CO.CH(CH_3)_2 + H_2 = (C_2H_5O)C_6H_4.CHOH.CH(CH_3)_2,$$
$$\longrightarrow (C_2H_5O)C_6H_4.CH{=}C(CH_3)_2 + H_2O.$$

Es ist nicht möglich, daß bei dieser Wasserabspaltung sofort das ungesättigte Derivat mit der fertigen Doppelbindung entsteht, denn dann ließe sich nicht erklären, warum dieses, wenn es überhaupt weiter reduziert wird, nicht auch quantitativ in die gesättigte Verbindung übergeht. Nur die Annahme eines intermediär entstehenden Radikals mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen macht diese Erscheinung verständlich. Umgekehrt muß man dann natürlich auch annehmen, daß die Absättigung eines fertiggebildeten ungesättigten Körpers sich ebenfalls in zwei Phasen abspielt, des „Aufklappens" der Doppelbindung und der Addition des Wasserstoffs an die frei werdenden Valenzen



Dieses Aufklappen wird sich je nach der Natur der Verbindung und des Reduktionsmittels leichter oder schwerer vollziehen, und das erklärt, warum die Reduzierbarkeit gewisser Körper durch Substitution, z. B. die der Styrole von der Form $C_6H_5CH{=}CR_2$ gegenüber denen der Form $C_6H_5CR{=}CH_2$ bzw. $C_6H_5CH{=}CHR$ aufgehoben oder doch sehr erschwert wird[2]), eine Tatsache, die sich durch die Partialvalenzentheorie allein nicht erklären läßt.

Daß Benzoylessigester in wäßriger Lösung zu einem Gemisch von Zimt- und Hydrozimtsäureester, in alkoholischer Lösung aber nur zu Hydrozimtsäureester reduziert wird, zeigt, daß die Aufklappbarkeit der Äthylen-

[1]) A. a. O.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1722 (1904).

Digitized by Google

bindung durch den Einfluß der Nachbarschaft der Phenylgruppe so weit gelockert ist, daß, wenn auch nicht in wäßriger Suspension, so doch in alkoholischer Lösung ihre völlige Absättigung mit Wasserstoff erfolgen kann. In diesem Falle ist also mindestens zum Teil der ungesättigte Körper Zwischenprodukt des gesättigten. Demnach ist auch der Auffassung Clemmensens, daß die Reduktion des Acetophenons zum Äthylbenzol zweifellos über das Styrol führt, nur cum grano salis zuzustimmen. Sie verläuft offenbar auch hier in zwei nicht nacheinander, sondern nebeneinander sich vollziehenden Reaktionen, indem das durch Wasserabspaltung aus intermediär gebildetem Methylphenylcarbinol entstehende Radikal sich zum Teil intramolekular zum Styrol (1) und zum Teil mit Wasserstoff zu Äthylbenzol absättigt (2). Zweifellos erfolgt nebenher eine aber weit langsamer verlaufende Reduktion des nach (1) erhaltenen Styrols, die natürlich ebenfalls zu Äthylbenzol führt:

$$C_6H_5.CH{-}CH_2 \xrightarrow{+H_2} \begin{cases} C_6H_5.CH{=}CH_2 & (1) \\ C_6H_5.CH_2CH_3 & (2) \end{cases}$$

Von diesem Gesichtspunkt aus erklären sich auch die bei der Reduktion von Benzaldehyd erhaltenen Produkte: Toluol, Benzylalkohol, Stilben und Hydrobenzoïn. Das durch Addition von *einem* Wasserstoffatom entstandene Radikal VII polymerisiert sich zum Teil zum Hydrobenzoïn, zum weit größeren Teil wird es zu Benzylalkohol weiter reduziert. Die Wasserabspaltung erfolgt in diesem Falle natürlich nur an *einem* C-Atom und führt zu dem Radikal VIII[1]), das sich zum geringeren

[1]) Auch Klages, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2588 (1906), zieht die Bildung eines solchen Radikals in Erwägung, hält sie aber bei der Bildung des Propenylbenzols aus Zimtalkohol wegen dessen geringer Neigung, Wasser abzuspalten, nicht für wahrscheinlich. Entsprechende Versuche zur Entscheidung der Frage sollen angestellt werden.

Digitized by Google

Teil (intramolekular absättigen kann es sich ja nicht) zu Stilben polymerisiert, zum größeren aber zu Toluol reduziert wird:

$$2C_6H_5CHO \rightarrow 2C_6H_5\underset{\underset{\text{VII}}{|}}{CH(OH)} \rightarrow C_6H_5.CH(OH).CH(OH).C_6H_5,$$

$$2C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} 2C_6H_5\underset{\underset{\text{VIII}}{|}}{CH} \begin{cases} \nearrow C_6H_5CH{=}CHC_6H_5 \\ \searrow 2C_6H_5.CH_3 \end{cases}$$

Daß salzsaure alkoholische Chlorzinklösung in der Tat aus Benzylalkohol unter Wasserabspaltung Stilben bilden kann, zeigten entsprechende Versuche, wobei allerdings das Stilben nicht selbst, sondern als Produkt der Chlorwasserstoffaddition *Stilbenhydrochlorid* erhalten wurde. Außerdem entstanden erheblich höher siedende Körper, von denen einer die Zusammensetzung $C_{21}H_{19}Cl$ besitzt, eine Formel, die man vielleicht in die Form $(C_6H_5CH)_3HCl$ auflösen kann, d. h. er wäre dann ebenso durch Chlorwasserstoffaddition an den trimolekularen Rest C_6H_5CH entstanden wie das Stilbenhydrochlorid aus dem bimolekularen Stilben. Der Erscheinung soll weiter nachgegangen werden.

Analog der Stilbenbildung aus Benzaldehyd sollte man annehmen, daß bei der Reduktion von Benzhydrol, bei der nach dem Versuch *nur* Diphenylmethan entsteht, sich entsprechend den Formulierungen

$$2\,\underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{C_6H_5}{|}}CHOH \xrightarrow{-H_2O} \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{\overset{C_6H_5}{|}}C< \begin{cases} \nearrow (C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2 \\ \searrow 2(C_6H_5)_2.CH_2 \end{cases}$$

auch Tetraphenyläthylen bilden würde. Offenbar ist aber durch die Häufung der Phenylgruppen die Bildung eines dimolekularen Produktes besonders erschwert, wie ja aus dem gleichen Grunde das dimolekulare Hexaphenyläthan leicht in die beiden monomolekularen Bestandteile dissoziiert, so daß die Reduktion zum Diphenylmethan so viel rascher verläuft als die Polymerisation, daß praktisch sie allein in die Erscheinung tritt.

Digitized by Google

Daß die Reduktion des Benzoylameisensäureesters in ihrer ersten Phase dem hier angegebenen Schema folgt, zeigt die Bildung von Diphenylweinsäureester; warum aber der Mandelsäureester so gar keine Neigung zeigt, intramolekular Wasser abzuspalten und in Phenylessigester bzw. Diphenylmaleinsäureester überzugehen, bleibt vorläufig ohne Erklärung.

Versuche.

Reduktion von Benzophenon.

1. Nach Clemmensen.

40 g nach der Vorschrift von Clemmensen[1]) amalgamierte Zinkspäne wurden mit Salzsäure 1:2 bedeckt, 10 g Benzophenon zugegeben und auf 90—95° erhitzt. Die anfangs lebhafte Wasserstoffentwicklung wurde trotz häufiger Zugabe einiger Kubikzentimeter konz. Salzsäure immer geringer und hörte nach $1^3/_4$ Stunden ganz auf. Das Zink hatte sich mit einem dichten Belag eines farblosen Produktes überzogen. Der Versuch wurde trotzdem noch über 2 Stunden fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde das Zink abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 40—50° getrocknet. Dabei trat Geruch nach *Diphenylmethan* auf. Das Zink wurde mit wenig absolutem Alkohol mehrere Stunden geschüttelt, wobei es wieder metallische Oberfläche annahm, und der Alkohol nach dem Filtrieren abdestilliert. Rückstand: 7,1 g farbloser Substanz vom Schmelzp. 185°. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigt das Produkt Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt des *Benzpinakons* von 187°.

0,1227 g Subst.: 0,3832 g CO_2, 0,0671 g H_2O.

$C_{26}H_{22}O_2$	Ber. C 85,25	H 6,10
	Gef. „ 85,17	„ 6,06.

2. In Alkohol.

Amalgamieren des Zinks: Befreit man das Zink durch Anätzen mit *stark verdünnter* Salzsäure von seiner Oxyd-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

schicht, dekantiert von der Salzsäure und behandelt dann mit 5prozentiger Sublimatlösung zweckmäßig unter Zusatz von wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure, so schlägt sich das Quecksilber in dicker, glänzender, fest anhaftender Schicht auf dem Zink nieder. Von anhaftendem Wasser wird es durch mehrfaches Waschen mit Alkohol leicht befreit.

Darstellung von Tetraphenyläthylen: 30 g amalgamiertes Zink, 70 g absoluter Alkohol und 18,2 g Benzophenon wurden zum Sieden erhitzt; durch das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang ein lebhafter Strom mit Schwefelsäure getrockneten Chlorwasserstoffs geleitet. Es bildete sich ein farbloser Beschlag auf dem Zink, der sich nach und nach loslöste und sich auf der Lösung sammelte. Etwa die Hälfte des Zinks wurde verbraucht. Nach dem Erkalten wurde vom Zink abgegossen. Der Rückstand war klebrig und ließ sich auf Ton nicht abpressen. Durch Umkrystallisieren aus Benzol-Alkohol wurden 7,5 g *Tetraphenyläthylen* vom Schmelzp. 221° erhalten.

0,1702 g Subst.: 0,5866 g CO_2, 0,0927 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$	Ber. C 93,93	H 6,07
	Gef. „ 94,00	„ 6,09.

Zur Identifizierung wurde das Tetraphenyläthylen nach Biltz[1]) bromiert und dabei ein bei 246° schmelzendes Bromprodukt erhalten. Schmelzpunkt des *Tetrabromtetraphenyläthylens* angegeben zu 248—249°. Die Chlorierung nach Finkelstein[2]) lieferte ein krystallchloroformhaltiges Produkt, das nach dem Trocknen im Vakuum bei 60° bei 185° schmolz. Schmelzpunkt des *Dichlortetraphenyläthans* angegeben zu 182°.

Aus dem Reaktionsalkohol wurden durch Abdestillieren desselben 3,5 g eines gelben Öls erhalten. Über dessen Aufarbeitung siehe unten.

Gewinnung von α- und β-Benzpinakolin: Zu einer über 15 g amalgamiertem Zink sich befindenden sieden-

[1]) Diese Annalen **296**, 231 (189)7.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1533 (1910).

Digitized by Google

den Lösung von 18,2 g Benzophenon in 40 g absolutem Alkohol wurden im Verlauf einer Stunde 25 ccm gesättigte alkoholische Salzsäure gegeben. Etwa $^1/_2$ Stunde nach Beginn des Versuchs begann eine Krystallabscheidung, die nach 1 Stunde sich plötzlich vermehrte. Nach $1^1/_2$ Stunden wurde der Versuch unterbrochen. Aufarbeitung wie oben. Außer dem direkt gewonnenen Körper konnte aus dem Reaktionsalkohol ein festes Produkt (neben einem Öl, siehe unten) erhalten werden. Sie wurden zusammen aus Benzol-Alkohol krystallisiert. Ausbeute 11 g; Schmelzp. 163°.

0,1095 g Subst.: 0,3610 g CO_2, 0,0566 g H_2O.

$C_{26}H_{20}O$	Ber. C 89,66	H 5,75
	Gef. „ 89,89	„ 5,74.

Daß in dem Körper ein Gemisch von *α- und β-Benzpinakolin* vorlag, konnte auf folgende Weise gezeigt werden: 2 g davon wurden nach Thörner und Zincke[1]) mit Benzoylchlorid unter Rückfluß gekocht. Der dabei erhaltene Körper schmolz für sich und im Gemisch mit β-Benzpinakolin bei 181°. Weiter wurden 2 g nach Delacre[2]) aus Eisessig und dann aus Chloroform-Alkohol krystallisiert. Dabei konnte α-Benzpinakolin vom Schmelzp. 202° (angegeben 203°) isoliert werden.

Wurde bei dem gleichen Versuch mehr Zink (25 g) und mehr alkoholische Salzsäure (60 ccm) angewandt, so wurde sofort ein bei 179° schmelzendes, also fast reines *β-Benzpinakolin* erhalten; Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren 181°. Durch Spaltung mit alkoholischer Kalilauge[3]) entstand Triphenylmethan und Benzoesäure, wodurch seine Identität feststeht.

Es wurden noch eine Reihe von Versuchen unter verschiedenen Bedingungen (sehr viel längere Zeit, mehr Alkohol, mehr Zink) angestellt, doch wurden dabei stets, nur in verschiedenen Mengen-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 68 (1878).

[2]) Beilstein, 3. Aufl., III, 264. Paal, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, 912 (1884).

[3]) Paal, a. a. O.

Digitized by Google

verhältnissen, Tetraphenyläthylen, α- und β-Benzpinakolin und ölige Produkte erhalten. Die Ausbeute an Tetraphenyläthylen zu erhöhen, gelang nicht.

Aufarbeitung der öligen Produkte: Die Mengen der bei den einzelnen Versuchen erhaltenen öligen Produkte waren zu klein, um sie für sich aufarbeiten zu können. Es wurden daher die aus mehreren Versuchen stammenden Mengen zusammen destilliert. Neben geringen Mengen eines Vorlaufs wurde eine bei 258—266° siedende Hauptfraktion und weitere Fraktionen von den Siedepunkten 270—282° und 284—290° erhalten. Die Hauptfraktion lieferte bei nochmaliger Destillation einen bei 259—262° siedenden Teil, der beim Abkühlen erstarrte und dann bei 24° schmolz.

0,1174 g Subst.: 0,3968 g CO_2, 0,0746 g H_2O.

$C_{13}H_{12}$	Ber. C 92,85	H 7,14
	Gef. „ 92,18	„ 7,07.

Es lag also fast reines *Diphenylmethan* vor. Die höheren Fraktionen erstarrten auch bei — 20° nicht. Wahrscheinlich war darin Benzhydroläther enthalten.

Reduktion von Benzhydrol.

Angewandt: 2 g Benzhydrol in 140 g Alkohol und 20 g amalgamiertes Zink. $4^1/_4$ Stunden unter Durchleiten von Chlorwasserstoff zum Sieden erhitzt. Dann war alles Zink gelöst. Krystallbildung trat nicht ein. Aus dem Reaktionsalkohol wurde durch Wasser ein Öl gefällt, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Verdampfen des Äthers bald erstarrte. Der bei 29° liegende Schmelzpunkt und der Geruch erweisen den Körper als *Diphenylmethan*. Aubeute 1,5 g = 82 Proz. der Theorie.

Reduktion von Benzpinakon.

Angewandt: 4 g Benzpinakon, 140 g Alkohol und 10 g amalgamiertes Zink. Arbeitsweise wie beim vorigen Versuch. Nach $2^3/_4$ Stunden ist alles Zink gelöst. Nach dem Erkalten können 1,4 g Substanz vom Schmelzp. 219°

Digitized by Google

abfiltriert werden. Der Körper erweist sich nach dem Umkristallisieren aus Eisessig durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 221° als *Tetraphenyläthylen.* Aus dem Reaktionsalkohol konnte kein einheitlicher Körper mehr isoliert werden.

Reduktion von β-Benzpinakolin.

Angewandt: 5 g β-Benzpinakolin, 250 g Alkohol und 50 g amalgamiertes Zink. Arbeitsweise wie oben. Nach 3 Stunden ist das Zink gelöst. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Schmelzp. 220°, nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 221°. Ausbeute an *Tetraphenyläthylen* 3,2 g. Aus der alkoholischen Mutterlauge werden mit Wasser noch 0,9 g gefällt. Demnach Ausbeute = 4,1 g = 86 Proz. der Theorie.

Reduktion von Acetessigester.

Vorversuche ergaben, daß schon bei gewöhnlicher Temperatur die völlige Entfernung des Sauerstoffs aus dem Acetessigester gelingt. Die Reduktion wurde daher bei Zimmertemperatur ausgeführt. Angewandt wurde das 2—3fache der Menge Zink, die theoretisch zur Bildung von Buttersäureester nötig ist, und so viel Alkohol, daß das gebildete Chlorzink sich völlig löste. Die Trennung der Reduktionsprodukte vom Alkohol und Chlorzink bietet gewisse Schwierigkeiten. Zuerst wurde so verfahren, daß durch Einleiten von Ammoniak die Salzsäure als Chlorammonium und das Chlorzink als Chlorzinkammoniak gefällt wurde. Dabei blieben aber anorganische Salze im Alkohol gelöst, die bei der Destillation sehr störend wirkten. Es wurde daher mit besserem Erfolge folgendermaßen verfahren: Das alkoholische, stark salzsaure Reduktionsgemisch wurde in eiskalte Kalkmilch gegeben, mit reinem Calciumcarbonat völlig neutralisiert und eventuell noch mit krystallisiertem Chlorcalcium versetzt. Dabei schieden sich die

Digitized by Google

gebildeten Ester größtenteils als leichte Öle ab; sie wurden dann mit Petroläther vom Siedep. 30° ausgeschüttelt. Dabei erfolgt zugleich eine Trennung vom Alkohol, der nicht mit in den Petroläther geht. Der Petroläther wird mit Hilfe eines Hahnschen Aufsatzes mit Benzol als Siedeflüssigkeit nach vorherigem Trocknen mit Natriumsulfat durch Destillation entfernt.

Eine mit 180 g amalgamierten Zinkspänen versetzte Lösung von 60 g Acetessigester in 450 g völlig wasserfreiem Alkohol wurde in $8^1/_2$ Stunden in langsamem Strome mit trocknem Chlorwasserstoff gesättigt; die Temperatur wurde dabei auf 15—25° gehalten. Dann zeigte eine entnommene, mit verdünnter Natronlauge unter Anwendung von Methylorange neutralisierte Probe mit Eisenchlorid noch immer die Gegenwart von Acetessigester an. Nach weiteren 12 Stunden war die Färbung nur noch schwach und nach insgesamt 68 Stunden war aller Acetessigester verschwunden. Das Zink war vollkommen aufgebraucht. Nach der oben angegebenen Aufarbeitung wurden 35 g Rohprodukt erhalten, die nach zweimaliger Destillation mit kleiner Kolonne nach sehr geringem Vorlauf folgende Fraktionen gaben:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	$n_D^{18,5}$
1	119—120°	3,3 g	1,39799
2	120—121	10,4	1,39779
3	121,5—122,5	2,8	1,39965
Rückstand	über 123	16,0	

Der Rückstand wurde erneut fraktioniert; er lieferte:

Fraktion	Siedepunkt	Menge
4	128—146°	1,2 g
5	148—155	2,6
6	158—161	2,6
7	164—172	3,9
8	172—173	0,7

Der Rückstand bestand aus Zersetzungsprodukten.

Digitized by Google

Die Fraktionen 1—3 rochen intensiv nach Buttersäureester. Fraktion 2 wurde analysiert:

0,2159 g Subst.: 0,4935 g CO_2, 0,1944 g H_2O.

$C_6H_{12}O_2$	Ber. C 62,06	H 10,34
	Gef. „ 62,34	„ 10,01.

Die Analyse deutet zwar auf *Buttersäureester* hin, doch zeigt der zu hohe C- und der zu geringe H-Gehalt, sowie die *momentane* Entfärbung von in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Brom, daß die Fraktion ungesättigte Anteile enthält. Daß in der Tat Buttersäureester darin enthalten war, konnte durch Verseifung eines Teils zur Säure bewiesen werden; deren Kalksalz löste sich in Wasser in der Wärme schwerer als in der Kälte.

Die Menge der ungesättigten Bestandteile wurde nach der Methode von Mc Ilhiney ermittelt:

0,9328 g verbrauchten 0,1303 g Brom = 16,31 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.
0,7704 g „ 0,1055 g „ = 13,19 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

Das entspricht unter der Annahme des Vorhandenseins von Crotonsäure- bzw. Vinylessigsäureester im Mittel 9,85 Proz. an ungesättigten Estern. Auch die optischen Daten deuten auf ungesättigte Ester hin. Für Buttersäureester angegeben $n_D = 1{,}39313$[1]) und für Crotonsäureester $n_D^{20} = 1{,}42455$.[2]) Die erhaltenen Werte liegen zwischen diesen.

Auch die Fraktionen 4—6 entfärben Brom. Zur Untersuchung auf Crotonsäureester wurden 1,5 g dieser vereinigten Fraktionen mit 2 g Kaliumhydroxyd und 4 g Wasser durch Kochen unter Rückfluß verseift. Nach dem Ansäuern konnte eine aus Wasser krystallisierende Säure isoliert werden, die bei 71° schmolz und mit bei 72° schmelzender *Crotonsäure* den Mischschmelzp. 72° zeigte.

Die Fraktionen 7 und 8 gaben mit Eisenchlorid noch geringe Färbungen; es waren also noch Spuren von Acetessigester vorhanden. Die Färbung wurde

[1]) Eisenlohr, Phys. Chem. **75**, 592 (1911).
[2]) Brühl, diese Annalen **235**, 9 (1886).

Digitized by Google

durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd nicht stärker, wodurch die Abwesenheit von β-Oxybuttersäureester wahrscheinlich gemacht wird.[1]) Beide Fraktionen sind stark chlorhaltig. Sie können daher *β-Chlorbuttersäureester* enthalten. Ein Teil der vereinigten Fraktionen wurde nach Balbiano[2]) durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 70—80° in das Amid übergeführt und dieses in Form des Chlorplatinats, das aus Wasser-Alkohol in hellgelben Nadeln erhalten wurde, als β-Amidobuttersäureamid charakterisiert.

5,209 mg Subst.: 0,435 ccm N bei 28,5° und 749 mm. — 4,123 mg Subst.: 1,306 Pt.

$C_8H_{22}O_2N_4Cl_6Pt$	Ber. N 9,12	Pt 31,78
	Gef. „ 9,00	„ 31,68.

Versuche zur Reduktion von Crotonsäureester: Eine mit 10 g amalgamiertem Zink versetzte Lösung von 8 g Crotonsäureester in 25 g absolutem Alkohol wurde bei Zimmertemperatur in 2½ Stunden mit Chlorwasserstoff gesättigt. Am nächsten Morgen wurde aufgearbeitet. 6,3 g Ester wurden zurückgewonnen. Beim Fraktionieren wurden erhalten:

Fraktion 1. Siedep. 131—137°; 2,7 g; $n_D^{18,5} = 1{,}42115$.
„ 2. „ 137—142°; 3,0 g; $n_D^{18,5} = 1{,}42335$.

Analyse von Fraktion 1.

0,0759 g Subst.: 0,1757 g CO_2, 0,0629 g H_2O.

Analyse von Fraktion 2.

0,0834 g Subst.: 0,1928 g CO_2, 0,0672 g H_2O.

	Ber. $C_6H_{12}O_2$	$C_6H_{10}O_2$	Gef.	
C	62,05	63,16	63,13	63,05
H	10,45	8,77	9,21	8,95.

Reduktion ist also nicht eingetreten.

Reduktion von Lävulinsäureester.

Der verwendete Ester (von Kahlbaum) siedete bei sorgfältiger Rektifikation bei 89° bei 13—14 mm Druck.

Angewandt wurden: 30 g Lävulinsäureester, 81 g amalgamiertes Zink und 200 g absoluter Alkohol. Die

[1]) Black, a. a. O.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 312 (1880).

Digitized by Google

Temperatur wurde auf 20° gehalten. Nach $1^1/_2$ Stunden war die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Auf etwa noch vorhandenen Lävulinsäureester wurde nach Kossel und Neumann[1]) von Zeit zu Zeit in der Weise geprüft, daß mit Natronlauge *ganz schwach* alkalisch gemacht, vom Zinkhydroxyd abfiltriert und das Filtrat mit wenig einer Lösung von Nitroprussidnatrium und dann mit wenigen Tropfen Natronlauge versetzt wurde. Lävulinsäureester gibt dann eine deutliche Rotfärbung. Nach $1^1/_2$ Stunden war die Probe noch deutlich, nach 4 Stunden nur noch schwach positiv. Über Nacht war aller Ester aufgebraucht und das Zink völlig gelöst. Die Aufarbeitung geschah wie beim Acetessigester; dabei wurden 23,3 g Rohprodukt erhalten. Die Destillation mit kleiner Kolonne ergab:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	Fraktion	Siedepunkt	Menge
1	137—140°	2,7 g	4	145—156°	0,9 g
2	141—142	7,3	5	156—160	1,3
3	143—145	4,9	Rückstand		4,3

Konstanz des Siedepunktes schien bei 141—142° und bei 159° einzutreten.

Die Analyse der Fraktion 2 deutet auf *Valeriansäureester* (Siedep. 144,6°) hin.

0,1616 g Subst.: 0,3811 g CO_2, 0,1534 g H_2O. — 0,1181 g Subst. 0,2788 g CO_2, 0,1145 g H_2O.

Ber. $C_7H_{14}O_2$	Gef.	
C 64,62	64,32	64,37
H 10,76	10,54	10,77.

Daß darin tatsächlich Valeriansäureester enthalten war, konnte durch Überführung eines Teils der Fraktion in *Valeramid* durch mehrtägiges Behandeln mit konz. Ammoniak bewiesen werden. Nach der üblichen Aufarbeitung hinterblieb das Amid vom Schmelzp. 104°, der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 2220 (1894).

Digitized by Google

sich durch Umkrystallisieren aus Benzol nicht änderte. Schmelzpunkt vom Valeramid ebenso.[1])

2,179 mg Subst.: 0,281 ccm N bei 27° und 757,5 mm.

$C_5H_{11}ON$	Ber. N 13,86
	Gef. „ 14,19.

Die Fraktion enthält auch ungesättigte Bestandteile, da Brom in Tetrachlorkohlenstoff fast sofort entfärbt wird.

0,7456 g verbrauchten 0,08262 g Brom = 10,33 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.

Unter der Annahme, der ungesättigte Anteil entspreche der Formel $C_7H_{12}O_2$, sind das 8,76 Proz.

Auch der Brechungsexponent zeigt dies. Gef. $n_D^{17,1}$ = 1,40407. Der nicht angegebene Brechungsexponent des Valeriansäureesters berechnet sich aus Buttersäureester nach der Lorentz-Lorenzschen Formel zu 1,4011.

Der exakte Nachweis der beiden in Betracht kommenden ungesättigten Ester, des Allylessigesters und des Äthylidenpropionsäureesters, in so kleinen Mengen neben Valeriansäureester ist kaum zu führen. Nach Fittig[2]) ist Allylessigsäure gegen 10prozentige kochende Natronlauge beständig, während sich bei der Einwirkung auf Äthylidenpropionsäure ein Gleichgewicht zwischen der $\Delta^{\beta,\gamma}$-Pentensäure, der β-Oxyvaleriansäure und der $\Delta^{\alpha,\beta}$-Pentensäure

$$CH_3.CH{:}CH.CH_2.COOH \rightleftharpoons CH_3.CH_2.CH(OH).CH_2.COOH \rightleftharpoons CH_3.CH_2.CH{:}CH.COOH$$

einstellt. Da von allen nun eventuell vorhandenen Säuren nur die β-Oxyvaleriansäure mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, müßte sich ihre Anwesenheit nachweisen lassen. Es wurden daher 5 g Ester (Fraktion 3 und 4) mit 6 g Ätznatron und 50 g Wasser durch 26stündiges Kochen in einem Kupferkolben unter Rückfluß verseift, nach dem Abkühlen mit verdünnter Schwefel-

[1]) Fournier, Bull. (4) 5, 923 (1919).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 40 (1893).

Digitized by Google

säure angesäuert, ausgeäthert und der Äther nach dem Trocknen entfernt. Das hinterbleibende, sauer reagierende, ranzig riechende Öl wurde so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis das übergehende Wasser neutral reagierte. Um eventuell vorhandene γ-Oxyvaleriansäure, deren Ester ja ebenfalls bei der Reduktion entstanden sein könnte, zu entfernen, wurde der Wasserdampfdestillationsrückstand (150 ccm) mit 10 ccm konz. Salzsäure 15 Minuten auf 90° erwärmt, wobei sich dieser nach Fittig und Neugebauer[1]) und nach Henry[2]) völlig in Valerolacton umsetzt, unter guter Kühlung sodaalkalisch gemacht und ausgeäthert. Im Äther fand sich keine Spur Lacton. Dann wurde wieder unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdampfen hinterblieb eine kleine Menge eines sauer reagierenden Öls, das durch Bariumcarbonat in ein Bariumsalz übergeführt wurde, das beim Eindampfen in Form gelblicher, undeutlicher Krystalle herauskam. Nach mehrstündigem Trocknen bei 130° wurde analysiert.

2,512 mg Subst.: 1,542 g $BaSO_4$.

$C_{10}H_{18}O_6Ba$	Ber. Ba 36,97
	Gef. „ 36,12.

Somit ist die Anwesenheit von *β-Oxyvaleriansäure* ziemlich wahrscheinlich gemacht.

Reduktion von Benzoylessigester.

Der zweimal rektifizierte Ester siedete bei 154—155°.

1. *Mit amalgamiertem Zink*: Angewandt wurden: 50 g Benzoylessigester, 102 g amalgamierte Zinkspäne und 260 g absoluter Alkohol. Die Temperatur wurde auf 20—25° gehalten und Chlorwasserstoff langsam eingeleitet. Von Zeit zu Zeit wurde auf noch anwesenden Benzoylessigester in der gleichen Weise wie beim Acet-

[1]) Diese Annalen **227**, 101 (1885).
[2]) Phys. Chem. **10**, 111 (1892).

Digitized by Google

essigester geprüft. Die Reduktion verlief hier erheblich schneller; schon nach $2^1/_2$ Stunden war kein Benzoylessigester mehr nachweisbar. Etwa $1^1/_2$ Stunden nach Versuchsbeginn trat Ausscheidung eines krystallinen Körpers ein, dessen Menge sich in den nächsten Stunden nur wenig vermehrte. Außerdem begann die Lösung sich über Gelb bis schließlich nach Rot zu färben. Nach $27^1/_2$ Stunden wurde aufgearbeitet, da alles Zink verbraucht war. Die Krystalle wurden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 3,3 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig schöne Prismen, die bei 173° zu erweichen beginnen und bei 189° völlig geschmolzen sind.

0,1702 g Subst.: 0,4576 g CO_2, 0,0779 g H_2O.

$C_{18}H_{14}O_4$	Ber. C 73,47	H 4,76
	Gef. „ 73,32	„ 5,09.

Der Körper ist identisch mit dem von Beschke[1]) bei der Reduktion des Benzoylessigesters mit nicht amalgamiertem Zink erhaltenen *2,3-Diphenylpentadilacton*. Wie dieser läßt er sich in die 2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure umwandeln. Beschke fand den Schmelzpunkt um 4—5° höher. Ein von uns nach seiner Angabe dargestelltes Präparat verhielt sich aber in Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wie das obige.

Das Filtrat des Dilactons wurde wie beim Acetessigester aufgearbeitet und ergab nach Abdestillieren des Petroläthers 37 g eines Öls, das mit Wasserdampf destilliert wurde. Das dabei Übergehende wurde in Äther aufgenommen, die Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt. Es blieben 26,6 g eines wasserhellen Öls, das bei 16 mm Druck fast konstant bei 122,8° überging.

0,1603 g Subst.: 0,4383 g CO_2, 0,1086 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,15	H 7,87
	Gef. „ 74,57	„ 7,53.

[1]) Diese Annalen **391**, 130 (1912).

Digitized by Google

Der Körper addiert kein Brom. $n_D^{17,6} = 1{,}49507$; angegeben für Hydrozimtsäureester $n_D^{20} = 1{,}49542$.[1]) Es lag also reiner *Hydrozimtsäureester* vor.

Das bei der Wasserdampfdestillation zurückbleibende Öl wurde in ätherischer Lösung mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers gelbes, klares, dickflüssiges Öl von schwachem Geruch. Ausbeute 10,3 g. Auch durch Abkühlen auf -20^0 war es nicht zum Erstarren zu bringen. Durch Verseifung mit siedender Kalilauge lieferte es eine hellgelbe, klebrige Säure. Zur Reinigung wurde es im Hochvakuum destilliert. Der Hauptanteil siedete bei 206—212° (Druck unter 1 mm). Gelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, das Spuren von Chlor enthält.

0,1940 g Subst.: 0,4867 g CO_2, 0,1254 g H_2O. — 0,1747 g Subst.: 0,4371 g CO_2, 0,1055 g H_2O.

$C_{22}H_{26}O_6$	Ber. C 68,39	H 6,74
	Gef. „ 68,41, 68,24	„ 7,18, 6,71.

Molekulargewichtsbestimmung im Phenol nach Eijkman. K = 75.

0,3032 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 7,05 g Phenol um 0,87°.

$C_{22}H_{26}O_6$	Ber. M 386
	Gef. „ 371.

Die Konstitution dieses Körpers wurde noch nicht aufgeklärt.

Beim Ausziehen des ursprünglichen Reduktionsproduktes mit Petroläther blieben 3,1 g einer braunen, klebrigen Masse ungelöst, die nicht zum Krystallisieren zu bringen war. In warmer, alkoholischer Natronlauge löste sie sich bis auf einen Teil leicht. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Brei eines schön krystallisierenden Natriumsalzes, das beim Ansäuern eine feste, farblose Säure lieferte, für die bisher kein zum Umkrystallisieren geeignetes Lösungsmittel gefunden wurde. Nähere Untersuchung unterblieb wegen der zu geringen Menge.

2. *Mit nicht amalgamiertem Zink nach Beschke*: Beschke gibt weder eine Ausbeute an Pentadilacton

[1]) Brühl, diese Annalen **200**, 192 (1880).

Digitized by Google

noch die Menge Alkohol oder Zink an, die er für 5 g Ester verwandte. Wir lösten 30 g Ester in 160 g Alkohol und gaben 63 g gewöhnliche Zinkspäne zu, arbeiteten also in ganz denselben Mengenverhältnissen wie mit amalgamiertem Zink. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff erfolgte auch hier Ausscheidung vom Pentadilacton; nach und nach ging der Körper aber wieder in Lösung. Nach 24 Stunden war alles Zink aufgebraucht. Die Flüssigkeit hatte rotbraune Farbe angenommen und fluoreszierte schön grün. Aufgearbeitet wurde wie früher. Die Petrolätherlösung lieferte 17,5 g Öl, das 7,9 g eines bei 15 mm Druck bei 132,5—150° siedenden Gemisches gab, während der Körper von der Formel $C_{22}H_{26}O_6$ im Rückstand blieb. Das Gemisch wurde fraktioniert:

Fraktion 1.	126—135°;	16 mm;	0,5 g
„ 2.	135—144,5°;	15—16 mm;	6,4 g.

Fraktion 2 wurde analysiert:

0,0904 g Subst.: 0,2470 g CO_2, 0,0586 g H_2O.

	Ber. $C_{11}H_{12}O_2$	$C_{11}H_{14}O_2$	Gef.
C	75,01	74,16	74,50
H	6,82	7,87	7,20.

Der Analyse nach liegt ein Gemisch von Zimtsäure- und Hydrozimtsäureester vor, das nach der Verseifung nach Liebermann[1]) getrennt wurde. Dabei konnte in in der Tat *Hydrozimtsäure* vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 47° und *Zimtsäure* vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 133° erhalten werden.

An in Petroläther Unlöslichem wurde diesmal erheblich mehr, nämlich 10,4 g, das sind 33 Proz. des angewandten Esters, erhalten. Beim Behandeln mit warmer Natronlauge ging nur 1 Teil davon in Lösung; beim Abkühlen fiel ein schön krystallisierendes Natriumsalz aus. Aus diesem konnten 1,8 g einer nicht krystallisierten Säure gewonnen werden, aus der durch

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 23, 154 (1890).

Digitized by Google

Umkrystallisieren aus sehr wenig Alkohol eine solche vom Schmelzp. 195° erhalten wurde. Beim Umkrystallisieren traten aber so große Verluste ein, daß die erhaltene Menge zur weiteren Untersuchung nicht ausreichte. Nach Schmelzpunkt und sonstigen Erscheinungen ist es möglich, daß hier die meso-Form der β,β'-Dioxy-β,β'-diphenyladipinsäure vorgelegen hat.

Das Filtrat des krystallisierten Natriumsalzes hinterließ beim Eindampfen auf dem Wasserbade ein Salz, aus dem mit verdünnter Schwefelsäure 4 g einer halbfesten, gelben Masse erhalten wurde, die durch Behandeln mit Alkohol unter Lösung der klebrigen Teile völlig fest wurde. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Säure nach vorherigem Erweichen bei 183—184° und erwies sich durch den Mischschmelzpunkt als identisch mit der nach Beschke aus dem Diphenylpentadilacton hergestellten *2,3-Diphenylcrotonlacton-3-essigsäure* (Formel III).

Reduktion von Zimtsäureester.

Angewandt: 15 g Ester, 17 g amalgamiertes Zink und 60 g Alkohol. Temperatur 20°. Wasserstoffentwicklung war beim Einleiten von Chlorwasserstoff kaum zu bemerken. Nach 18 Stunden wurde wie sonst aufgearbeitet. Neben 1 g Vorlauf gingen bei der Vakuumdestillation 12,5 g *Hydrozimtsäureester* konstant bei 126,5° und 18 mm Druck über. $n_D^{18} = 1{,}49564$ (angegeben = 1,49542).

0,1324 g Subst.: 0,3583 g CO_2, 0,0911 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,16	H 7,86
	Gef. „ 73,81	„ 7,59.

Der Ester entfärbte kein Brom.

Reduktion des Benzoylameisensäureesters.

1. *In der Kälte*: Der angewandte Ester war über die Bisulfitverbindung gereinigt. Er siedete bei 140° bei 17—18 mm. Angewandt wurden: 15 g Ester, 33 g

Digitized by Google

amalgamiertes Zink und 82 g Alkohol. Temperatur 20°. Nach einigem Einleiten von Chlorwasserstoff begann Ausscheidung eines krystallinen Körpers, dessen Menge nur langsam zunahm. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes wurde von Zeit zu Zeit eine Probe in Wasser gegossen, das sich ausscheidende Öl in Petroläther aufgenommen und die Lösung nach Claisen[1]) mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure geprüft. Nach 5 Stunden war kein Benzoylameisensäureester mehr nachweisbar. Nach Sättigung mit Chlorwasserstoff blieb die Reaktionsmischung 20 Stunden stehen.

Die abfiltrierten Krystalle (2,5 g) schmolzen bei 113°. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 116° nach vorherigem Sintern. Der Körper ist in warmer Natronlauge spielend löslich. Der Analyse und dem Molekulargewicht nach liegt *Diphenylweinsäureester* (Formel IV) vor.

0,1154 g Subst.: 0,2834 g CO_2, 0,0588 g H_2O. — 0,1045 g Subst.: 0,2554 g CO_2, 0,0540 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_6$	Ber. C 67,02	H 6,15
	Gef. „ 66,97, 66,65	„ 5,66, 5,74.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol nach der Gefrierpunktsmethode. $K = 50$.

0,3781 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 13,31 g Benzol um 0,41°.

$C_{20}H_{22}O_6$	Ber. M 358
	Gef. „ 346,5.

1 Teil des Esters wurde mit wäßriger Natronlauge bei 80—85° verseift. Aus der Lösung konnte eine hellgelbe, halbfeste Säure erhalten werden, die beim Umkrystallisieren aus Benzol schuppenartige Krystalle vom Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt der *Mandelsäure* 119° ergab. Das Filtrat davon gab mit thiophenhaltigem Benzol und konz. Schwefelsäure die tiefrote Färbung der *Benzoylameisensäure*. Der durch Verdampfen des Benzols erhaltene Rückstand ließ sich sehr schlecht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 1505 (1879).

Digitized by Google

umkrystallisieren. Er wurde dadurch identifiziert, daß er nach Bougault[1]) in das Semicarbazon der Benzoylameisensäure übergeführt wurde. Aus Alkohol Krystalle vom Schmelzp. 199,5°. Angegeben 200°.

3,842 mg Subst.: 0,698 ccm N bei 25° und 755,5 mm.

$C_9H_9O_3N_3$ Ber. N 20,29
Gef. „ 20,13.

Das alkoholische Filtrat vom Diphenylweinsäureester wurde in Wasser gegossen, mit Calciumcarbonat neutralisiert und mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren desselben hinterblieben 8,7 g Öl. Die Destillation bei 17—18 mm Druck ergab:

Fraktion 1. 132—136,5°; 1,4 g
„ 2. 137—140°; 6,6 g.

Beim Rektifizieren siedete Fraktion 2 größtenteils bei 141—142° und 19 mm Druck. Das Destillat erstarrte bei Abkühlung mit Eis-Kochsalz. Schmelzpunkt nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 30—32°. Angegeben für *Mandelsäureäthylester* 34°.[2])

0,1794 g Subst.: 0,4402 g CO_2, 0,1038 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber. C 66,67 H 6,67
Gef. „ 66,92 „ 6,43.

Die schlechte Ausbeute an diesem Ester liegt wohl an seiner leichten Verseifbarkeit, so daß vielleicht ein Teil beim Neutralisieren mit Calciumcarbonat als Kalksalz der Mandelsäure in Lösung gegangen ist.

2. *In der Wärme*: In ein auf dem Wasserbade zum Sieden erhitztes Gemisch von 9,5 g Benzoylameisensäureester, 22 g amalgamiertem Zink und 55 g Alkohol wurde in 1 Stunde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet und noch $1^1/_2$ Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde in Wasser gegossen und wie oben aufgearbeitet. Dabei wurden 4,9 g bei 142—144° siedender

[1]) Zentralbl. 1916, II, 742.

[2]) Michael u. Jean Prêtre, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1684 (1892).

Digitized by Google

Mandelsäureester gewonnen, der bei nochmaligem Fraktionieren zwar sehr konstant bei 143,5—144° überging, aber trotzdem nicht ganz rein war, da er zwar durch Kühlung mit Eiswasser erstarrte, mit der Zeit aber wieder flüssig wurde.

0,0940 g Subst.: 0,2457 g CO_2, 0,0635 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$	Ber. C 66,67	H 6,67
	Gef. „ 67,41	„ 7,15.

Die Verunreinigung bestand aus Benzoesäureester, denn nach dem Verseifen mit siedender Kalilauge, Ansäuern und Destillieren der isolierten Säuren mit Wasserdampf (Mandelsäure ist dabei nicht flüchtig) konnte aus dem Destillat *Benzoesäure* vom Schmelzp. und Mischschmelzpunkt 121° gewonnen werden.

Reduktion von Benzoylameisensäure nach Clemmensen.

7,8 g aus Schwefelkohlenstoff krystallisierte Benzoylameisensäure wurden mit 47 g amalgamierten Zinkspänen und 100 ccm Salzsäure 1:1 auf 90—100° erwärmt. Während der Reduktion wurden nach und nach 20 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach $6^1/_2$ Stunden war keine Benzoylameisensäure mehr nachweisbar. Die Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, dieser mit Natriumsulfat getrocknet und verjagt. 7,5 g Rückstand, der sich bis auf einen geringen, zinkhaltigen Teil in Wasser löste. Nach dem Filtrieren der Lösung wurde wieder ausgeäthert und der Ätherverdampfrückstand aus Benzol krystallisiert. Glänzende Schuppen von *Mandelsäure* vom Schmelzp. und Mischschmelzp. 119°. Ausbeute an reiner Säure 5,5 g = 70 Proz. der Theorie. Benzoesäure wurde auch nicht in Spuren gefunden.

Reduktion von Acetophenon.

1. *Nach Clemmensen mit überschüssigem Wasserstoff*: 200 g nach Clemmensen amalgamierte Zinkspäne und 200 ccm Salzsäure 1:1 wurden unter Rückfluß und dauerndem Schütteln auf der Maschine auf dem Dampf-

Digitized by Google

bade erhitzt, und im Laufe von $^1/_2$ Stunde wurden 50 g Acetophenon dazu gegeben. In weiteren 2 Stunden wurden noch 240 ccm Salzsäure der gleichen Konzentration zugefügt und noch 4 Stunden erhitzt. Dann wurde mit Wasserdampf destilliert, bis nur noch wenig überging und das Destillat im Wasser untersank. Das Destillat wurde mit Chlorcalcium getrocknet und dann rektifiziert.

Fraktion	Siedepunkt	Menge	n_D^{16}	Bromreaktion
1	bis 134°	wenige Tropfen	—	—
2	134—136,5	17,0 g	1,50064	positiv
3	136,5—140	3,0	1,50120	„
4	140—141	2,5	1,50205	„

Für Äthylbenzol (Kahlbaum), das keine Spur einer Bromreaktion gab, wurde gefunden $n_D^{18} = 1{,}49621$, für Styrol $n_D^{16} = 1{,}54583$. Bei der Reduktion ist also trotz Wasserstoffüberschusses (theoretisch wären statt der angewandten 440 ccm Salzsäure nur 348 nötig gewesen) ein noch erhebliche Mengen *Styrol* enthaltendes Äthylbenzol erhalten worden. Der Versuch wurde zweimal wiederholt, in einem Falle war das Resultat ganz dasselbe, im anderen erniedrigte sich zwar der Brechungsexponent auf 1,49790—1,49998, der Siedepunkt schwankte aber ebenfalls zwischen 133 und 142° und die Fraktionen absorbierten gleichfalls Brom. Selbst als unter sonst gleichen Umständen der Salzsäurezusatz noch ganz erheblich gesteigert wurde (auf 50 g Acetophenon 200 ccm Salzsäure 1:1 und 200 ccm konz. Säure), reagierten zwar die von 133—137° siedenden Teile gar nicht mehr mit Brom, waren also reines Äthylbenzol, aber der bis auf 142° steigende Siedepunkt, der Brechungsexponent der höheren Fraktionen (1,49922 und 1,49951) und eine geringe Bromabsorption zeigten auch hier die Anwesenheit kleiner Mengen von Styrol an.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand wurde ausgeäthert, mit Natriumsulfat getrocknet und mit den über

Digitized by Google

141° siedenden Teilen des Wasserdampfdestillates vereinigt. Die Menge des Ätherverdampfrückstandes schwankte bei mehreren Versuchen zwischen 12,4 und 13 g. Die Rückstände von 4 Versuchen wurden im Vakuum fraktioniert. Nach einem geringen Vorlauf wurden dabei 23,1 g eines inkonstant bei 170—200° (16 mm) siedenden, farblosen, blau fluoreszierenden Destillates erhalten. Ein braungelber Rückstand von etwa der gleichen Menge erstarrte beim Erkalten glasartig. Das Vakuumdestillat wurde durch Rektifizieren unter Atmosphärendruck in 4 Fraktionen geteilt:

1. 288—293,5°
2. 293,5—297°
3. 297—300°
4. 300—309°.

Alle Fraktionen entfärbten Brom. Die Menge von 1 war sehr gering, die von 2—4 einander etwa gleich. Fraktion 2 schied nach langem Stehen geringe Mengen durchsichtiger, tafelförmiger Krystalle vom Schmelzpunkt 105—108,5° aus; zur näheren Untersuchung war ihre Menge zu gering. Wahrscheinlich lag verunreinigtes Acetophenonpinakon vor.

Analysen von Fraktion 2, 3 und 4.

2. 0,1120 g Subst.: 0,3699 g CO_2, 0,0701 g H_2O. — 3. 0,0816 g Subst.: 0,2708 g CO_2, 0,0545 g H_2O. — 4. 0,0689 g Subst.: 0,2314 g CO_2, 0,0445 g H_2O. — 0,1042 g Subst.: 0,3489 g CO_2, 0,0674 g H_2O.

	Ber. $C_{16}H_{18}$	$C_{16}H_{16}$	Gef.			
			2.	3.	4.	
C	91,43	92,31	90,07	90,51	91,62	91,35
H	8,57	7,69	6,95	7,48	7,23	7,24

Offenbar liegt ein durch mehr oder weniger Acetophenonpinakon verunreinigtes *α,γ-Diphenylbutan* (Siedepunkt 290—295° vor, dem aber noch *α,γ-Diphenyl-α,β-buten* [sog. flüssiges Distyrol; Siedep. 312°] beigemengt war (Beweis: positive Bromreaktion). Also war auch hier keine völlige Reduktion eingetreten.

Der bei der Vakuumdestillation verbliebene, glasig erstarrte Rückstand wurde im Hochvakuum fraktioniert. Bei 0,5—1 mm Druck wurde neben einem beträchtlichen

Digitized by Google

von 150—218° siedenden Vorlauf in geringer Menge eine ziemlich konstant von 218—225° siedende Fraktion erhalten. Dann stieg das Thermometer ziemlich schnell bis auf 250°. Da bei weiterem Destillieren Zersetzung unter Bildung weißer Dämpfe aufzutreten begann, wurde unterbrochen. Als Rückstand blieben 8,3 g eines nach dem Erkalten spröden, gelbroten Harzes.

Die Fraktion 218—225 war eine hochviscose, gelbliche Flüssigkeit; ihre Analyse ergab:

0,1108 g Subst.: 0,3750 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

$C_{24}H_{24}$	Ber. C 92,31	H 7,69
	Gef. „ 92,30	„ 7,10.

Molekulargewichtsbestimmung:

1. Nach der Siedemethode in Benzol; $k = 26,7$.

0,2641 g erhöhten den Siedep. von 19,25 g Benzol um 0,122°.
0,2583 g „ „ „ „ 21,84 g „ „ 0,110°.

2. Nach der Gefrierpunktsmethode in Nitrobenzol; $k = 70$.

0,2212 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 26,50 g Nitrobenzol um 0,209°.

$C_{24}H_{24}$	Ber. M 312		
	Gef. „ 300,2	287	279,3.

Die Benzollösung des Körpers fluoresciert schön blau. Brom wird anfangs schnell, dann langsam unter Bromwasserstoffentwicklung verbraucht. Permanganat wirkt in der Kälte gar nicht, in der Wärme nur wenig ein. Zur Untersuchung der Konstitution war die vorhandene Menge zu gering. Wir bezeichnen den Körper als *Tristyrol.*

Der glasige Rückstand der Hochvakuumdestillation ergab folgende Analysenwerte:

0,1660 g Subst.: 0,5607 g CO_2, 0,1144 g H_2O. — 0,1538 g Subst.: 0,5192 g CO_2, 0,1060 g H_2O.

$(C_8H_8)_x$	Ber. C 92,31		H 7,69	
	Gef. „ 92,14	92,07	„ 7,71	7,71

Er reagierte weder mit Brom noch mit Permanganat. Bei der trocknen Destillation gab er Styrol, kenntlich am Siedep. 145—147°, an der Bromabsorption und am Brechungsexponenten $n_D^{14} = 1,53404$. Daß er nicht reines Metastyrol war, geht aus der Molekulargewichts-

Digitized by Google

bestimmung hervor (Metastyrol verhält sich nach Stobbe völlig als kolloidaler Körper:

0,3327 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 18,12 g Benzol ($K=50$) um 0,102°.

Gef. M 899,2

Wurde er in Benzol gelöst und mit Alkohol ausgefällt, so erhielt man je nach dem Verhältnis der Lösungsmittel entweder zunächst eine schmierige Masse, die sich in klebriger Form an der Gefäßwand absetzte, dann aber fest wurde und nach dem Zerreiben ein braungelbes Pulver darstellte, oder man bekam lockere Flocken, die sich ebenfalls am Glase festsetzten und nach dem Trocknen und Zerreiben ein gelblichweißes Pulver bildeten.

Molekulargewichtsbestimmung dieser beiden Fällungen:

1. 0,2095 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 15,40 g Benzol um 0,031°.

2. 0,3327 g erniedrigten den Schmelzpunkt von 15,04 g Benzol um 0,038°.

Gef. M 2194 2057.

Das offenbar zum Teil vorhandene Metastyrol läßt sich also von geringen Mengen Tristyrol weder durch Destillation noch durch Fällung völlig trennen, im Gegensatz zu dem aus Styrol in üblicher Weise dargestellten Metastyrol, das man nach Stobbe durch Fällung rein erhält.

Es wurde noch ein Versuch mit 200 g Zinkspänen, 50 g Acetophenon und 200 ccm Salzsäure 1 : 1 + 200 ccm konz. Salzsäure durchgeführt, der sich von den früheren nur dadurch unterschied, daß das Zink nicht nach Clemmensen, sondern, wie oben angegeben, in saurer Lösung amalgiert wurde. Die Resultate waren die gleichen wie früher, nur schied sich diesmal aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Fraktionen vom Siedep. 300 bis 315° bei längerem Stehen in einer Menge von 2,9 g ein Körper in schönen derben Krystallen ab, der nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol sich durch den bei 40—41° liegenden Schmelzpunkt und durch die Analyse als *γ-Keto-β,β-Diphenylbutan*, das Pinakolin des Acetophenons, $CH_3.C(C_6H_5)_2.CO.CH_3$, erwies.

0,0416 g Subst.: 0,1298 g CO_2, 0,0268 g H_2O.

$C_{16}H_{16}O$	Ber.	C 85,72	H 7,14
	Gef.	„ 85,12	„ 7,16

Digitized by Google

2. *Mit 1 Molekül Wasserstoff*: Angewandt wurden 50 g amalgamierte Zinkspäne, 50 g Acetophenon und 150 ccm Salzsäure 1:2. Später wurden nach und nach noch 90 ccm der gleichen Säure, zusammen also 240 ccm zugegeben; bis zur Reduktionsstufe des Styrols werden theoretisch 255 ccm Salzsäure benötigt. Die Arbeitsweise und Aufarbeitung war wie bei 1, Dauer des Reduzierens 4 Stunden. Das Wasserdampfdestillat wurde zunächst mit einem Hahnschen Aufsatz mit Äthylbenzol als Siedeflüssigkeit destilliert. Das dabei Übergehende wurde fraktioniert:

Fraktion	Siedepunkt	Menge	n_D^{15}	Bromreaktion
1	134—135°	0,5 g		
2	135—135,3	7,8	1,50092	positiv
3	135,3—136	2,3	1,50167	„
4	über 136	0,5		

Die Fraktionen bestehen also zur Hauptsache aus *Äthylbenzol*, dem nur wenig Styrol beigemischt ist. Der Rückstand der Destillation mit dem Hahnschen Aufsatz wurde für sich rektifiziert. 4 g gingen inkonstant von 150—190°, 7,6 g von 190—200° (weitaus das Meiste bei 198°) über. Es blieb nur ein geringer Rückstand. Beide Fraktionen rochen intensiv nach *Acetophenon*. Daß solches vorlag, zeigten Analyse und Brechungsexponent der 2. Fraktion:

0,1275 g Subst.: 0,3742 g CO_2, 0,0740 g H_2O.

C_8H_8O Ber. C 80,00 H 6,67
Gef. „ 80,04 „ 6,49.

$n_D^{16,5} = 1,53597$; angegeben für Acetophenon = 1,53418.

Der Wasserdampfdestillationsrückstand ergab von 287—305° siedende Fraktionen von blauer Fluorescens. Als Rückstand blieb ein gelbes, glasig erstarrendes Harz.

Der Versuch ist also genau so verlaufen wie der mit überschüssigem Wasserstoff, nur daß ein Teil des Acetophenons gar nicht in Reaktion getreten ist. Die

Digitized by Google

Angabe Clemmensens[1]), daß mit unzureichenden Mengen Salzsäure reines Styrol zu isolieren ist, konnte nicht bestätigt werden.

3. *Reduktion in Alkohol*: 30 g Acetophenon, 400 g absoluter Alkohol und 88 g in schwach saurer Lösung amalgamiertes Zink wurden zusammengegeben, und unter Kühlung mit Wasser von 15—20° wurde langsam trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Die Lösung blieb dabei stundenlang vollkommen klar; erst nach 6—7 Stunden trat Trübung unter Wasserstoffentwicklung ein. Nach $8^1/_2$ Stunden war Sättigung eingetreten. Am nächsten Morgen wurde die Lösung von etwa 15 g unverbrauchtem Zink ab- und in etwa 800 ccm Eiswasser gegossen. Die weitere Aufarbeitung geschah mit kohlensaurem Kalk und Petroläther wie früher. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers mit Hahnschem Aufsatz (Aceton als Siedeflüssigkeit) hinterblieben 22 g eines sehr angenehm hyazinthenartig riechenden Öls. Da bei der Destillation unter Atmosphärendruck bei 110° Zersetzung unter Chlorwasserstoffentwicklung begann, wurde im Vakuum weiter destilliert.

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge	Charakter	
1	bis 110°	Atm.-Druck	3,8 g	meist Benzin	
2	50— 60	16 mm	1,2	halogenhaltig	
3	60— 80	13	3,5	„	
4	80—167	13	1,2	„	
5	167—190	13	5,1	„	etwas trüb
Rückstand			2,2	„	braungelb

Fraktion 2: Sie siedete unter Atmosphärendruck ohne Vorlauf bei 144—149°; dann stieg die Temperatur allmählich bis auf 174°. Die Fraktion 144—149° war halogenfrei. $n_D^{20,5} = 1{,}52129$. Brom in Chloroform wurde lebhaft verbraucht; beim Verdunsten hinterblieben schöne, weiße Krystalle vom Rohschmp. 72°; nach dem Umkrystalli-

[1]) A. a. O.

Digitized by Google

sieren aus Alkohol 73—73,5°. Für *Styroldibromid* angegeben 74—74,5°.

Es ist demnach trotz überschüssigen Wasserstoffs *kein* Äthylbenzol, sondern *Styrol* gebildet worden.

Fraktion 3: Sie ging beim Rektifizieren völlig inkonstant zwischen 61 und 78,5° (21—20 mm Druck) über. Ein kleiner, bei 78,5—79,5° (20 mm) siedender Teil wurde gesondert aufgefangen. Er ist halogenhaltig und der Träger des schon erwähnten hyazinthenartigen Geruches.

0,0864 mg Subst.: 0,2194 CO_2, 0,0808 H_2O.

C_8H_9Cl	Ber.	C 68,33	H 6,41
	Gef.	„ 69,26	„ 7,82.

Offenbar liegt hier ein durch Styrol verunreinigtes *α-Chloräthylbenzol* (Siedep. 194°) vor, das ja aus Styrol und alkoholischer Salzsäure entsteht; für eine scharfe Trennung beider in so geringer Menge ist der Siedepunktsunterschied zu klein.

Fraktion 5: Bei längerem Stehen setzten sich in geringer Menge schöne, farblose Krystalle ab. Von ihnen wurde abgegossen und dann die Fraktion unter Atmospärendruck fraktioniert. Sie siedete nach geringem Vorlauf zwischen 288 und 310°. Die Fraktionen zeigten blaue Fluorescenz und absorbierten Brom. Es lagen also offenbar dieselben Körper vor, wie sie bei der Reduktion mit wäßriger Salzsäure erhalten waren.

Die Krystalle wurden durch Waschen mit Benzin gereinigt. Zum Umkrystallisieren genügte die Menge nicht. Sie schmolzen dann bei 121—122,5°.

3,614 mg Subst.: 10,415 mg CO_2, 2,51 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2$	Ber.	C 79,30	H 7,40
	Gef.	„ 78,60	„ 7,72.

Es lag also *Acetophenonpinakon*, $(CH_3.C[C_6H_5]OH)_2$, vor. Angegebener Schmelzpunkt = 122°.

Reduktion von Benzaldehyd nach Clemmensen.

300 g nach Clemmensen amalgamierte Zinkspäne und 300 ccm Salzsäure wurden unter Rückfluß bis zur

Digitized by Google

lebhaften Wasserstoffentwicklung erwärmt; dann wurden im Laufe von 30 Minuten 75 g frisch destillierten Benzaldehydes zugegeben. Nachdem eine weitere Stunde unter zeitweiliger Zugabe von im ganzen 50 ccm konz. Salzsäure erhitzt war (die Theorie zur Reduktion bis zum Toluol erfordert 600 ccm HCl 1:1; es war also, absichtlich, erheblich zu wenig angewandt), wurde mit Wasserdampf destilliert. Als das zuerst auf dem Wasser schwimmende Destillat unterzusinken begann (Destillat 1), wurde die Vorlage gewechselt und so lange weiter destilliert, bis ein fester Körper sich im Kühler ausschied (Destillat 2). Der im Kolben verbliebene Anteil wurde mit Äther aufgenommen (Rückstand). Das Destillat 1 erwies sich beim Rektifizieren zur Hauptsache als reines, bei 109—112° siedendes *Toluol.* Ausbeute 7,7 g. Ein geringer, höher siedender Teil wurde mit dem Destillat 2 vereinigt. Dies wurde in Äther aufgenommen, dieser nach dem Trocknen mit Natriumsulfat entfernt und der Rückstand fraktioniert. Je etwa 1 g siedeten bis 199° und von 205—207°. 10,2 g gingen konstant bei 199 bis 205°, der Hauptanteil bis 204° über. Ein im Kolben verbleibender Rest wurde mit dem „Rückstand" von der Wasserdampfdestillation vereinigt.

Der bei 199—205° siedende Körper erwies sich als *Benzylalkohol.*

0,1518 g Subst.: 0,4335 g CO_2, 0,0997 g H_2O.

C_7H_8O	Ber. C 77,78	H 7,41
	Gef. „ 77,89	„ 7,30

Der „Rückstand" der Wasserdampfdestillation gab noch wenig bis 215° Siedendes. Der gelbbraune Rest löste sich in wenig Petroläther auf; mit mehr Petroläther fiel eine Trübung, die sich als schwach gelblicher Körper zu Boden setzte. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzin weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt des *Hydrobenzoins* 134—135°. Die Petrolätherlauge davon hinterließ nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen Rückstand, der beim Versuch, ihn zu

Digitized by Google

destillieren, zum Teil Krystalle lieferte, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzin sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von 124—124.5° als *Stilben* erwiesen.

Benzylalkohol und Chlorzink.

25 g Benzylalkohol wurden mit einer Lösung von 100 g wasserfreiem Chlorzink in 100 ccm konz. Salzsäure auf dem Dampfbade unter Rückfluß $5^1/_2$ Stunden geschüttelt. Die auf der Chlorzinklösung schwimmende, blau fluorescierende Schicht wurde mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, dann mit sehr verdünnter Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Die nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Verjagen des Äthers verbleibende Flüssigkeit wurde durch Vakuumdestillation in einen von 187—201° (18 mm) siedenden Teil (8,6 g) und einen höher siedenden Rest (10,3 g) zerlegt. Der erstere gab beim Rektifizieren außer einem geringen Vor- und Nachlauf eine bei 180—184° (16 mm) siedende, halogenhaltige Flüssigkeit, die sich beim Versuch der Destillation unter Atmosphärendruck unter Chlorwasserstoffentwicklung zersetzte. Dies sowie Siedepunkt und Analyse zeigen, daß *Stilbenhydrochlorid*[1]) vorliegt.

0.1169 g Subst.: 0,0772 g AgCl.

$C_{14}H_{13}Cl$ Ber. Cl 16,40
Gef. „ 16,34.

Der bei der ersten Vakuumdestillation verbleibende höher siedende Rest wurde im Vakuum der Volmerpumpe fraktioniert.

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge	Charakter
1	135—207°	1—2 mm	1,3 g	Farblos, dünnflüssig
2	207—217	1—2	3,0	Schwach gelblich, etwas viscoser
3	217—225	1—2	1,3	Gelb, stark viscos
Rückstand			3,4	Braunrot, fluoresciert, erstarrt fast ganz

[1]) M. Weiler, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1054 (1899).

Digitized by Google

Analysen von Fraktion 2:

0,1293 g Subst.: 0,3850 g CO_2, 0,0759 g H_2O. — 0,1560 g Subst.: 0,0682 g AgCl.

$C_{21}H_{19}Cl$	Ber. C 82,22	H 6,20	Cl 11,58
	Gef. „ 81,21	„ 6,57	„ 10,81

Die Analysen deuten also auf die trimolekulare Formel $(C_6H_5CH)_3.HCl$ hin. Bei den geringen Mengen war völlige Reinigung durch Destillation nicht zu erzielen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

I. Spektrochemische Untersuchungen an mehrkernigen aromatischen Verbindungen in Lösungen[1]);

von *F. Krollpfeiffer.*

(Eingegangen am 5. Oktober 1922.)

Durch die systematischen Arbeiten von Auwers und seinen Schülern hat sich die Spektrochemie J. W. Brühls zu einem noch wertvolleren Hilfsmittel bei der Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen entwickelt, als sie es bereits früher war. Eine große Einschränkung erfährt allerdings die praktische Anwendbarkeit der Methode dadurch, daß alle bisher bekannten Gesetze an reinen Verbindungen im *flüssigen* Aggregatzustand ermittelt worden sind, und also nur für die flüssige Phase von reinen Verbindungen sichere Geltung haben. Hierdurch ist die Möglichkeit einer spektrochemischen Unter-

[1]) Habilitationsschrift Marburg 1922.

Digitized by Google

suchung begrenzt durch die Ausführbarkeit der Bestimmung des Brechungsindex und der Dichte von Schmelzen. Sind gerade bei flüssigen Verbindungen die Einfachheit und große Genauigkeit dieser in kurzer Zeit ausführbaren Bestimmungen ausschlaggebend für die häufige Anwendung dieser optischen Methode durch den Organiker, so erfordert die spektrochemische Untersuchung von Schmelzen schon erheblich mehr Zeit und Übung.

Mit Hilfe der „Neukonstruktion" des Pulfrichschen Refraktometers ist man in der Lage, Brechungsexponenten bei Temperaturen bis zu 100° zu bestimmen. Dichten von Schmelzen kann man bis zu Temperaturen von 50° bequem mit Hilfe der Pyknometer von Ostwald und Sprengel ermitteln, während man bei höheren Temperaturen am besten Thermostat und Pyknometer nach Angabe Eijkmans[1]) benutzt. Durch die Konstruktion eines besonderen Refraktometers ermöglichte Eijkman[2]) die Bestimmung des Brechungsindex von Schmelzen bis zu Temperaturen von 140°. Außer Eijkman überschreitet kein anderer Forscher bei spektrochemischen Messungen die Beobachtungstemperatur von 100°.

Erst in allerneuster Zeit gibt G. Meyer[3]) in einer Arbeit „Über die Molekularrefraktion einiger geschmolzener Salze und deren Dissoziationsgrad" eine Methode zur Bestimmung von Brechungsexponenten von Schmelzen bei Temperaturen bis zu 440° an, wobei allerdings nur eine Genauigkeit bis auf eine Einheit der dritten Dezimale erreicht wird. Die Dichten werden zum Teil einer Arbeit von F. M. Jaeger entnommen, zum Teil nach einer Methode bestimmt, der wohl eine für spektrochemische Zwecke genügende Genauigkeit nicht zukommt, da die Dichten nur

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 24 (1894).

[2]) A. a. O., ferner Rec. trav. chim. **14**, 185 (1895) und C. Leiß, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **19**, 65 (1899).

[3]) Zeitschr. f. Elektroch. **28**, 21 (1922); Physik. Chem. **100**, 316 (1922).

Digitized by Google

bis zur zweiten Dezimale angegeben werden.[1]) Außerdem verlangt die Methode auch größere Mengen Substanz als bisher für refraktometrische Messungen erforderlich sind. Schon dieser Umstand erlaubt in den meisten Fällen ihre Heranziehung bei der Konstitutionserforschung organischer Verbindungen nicht.

Da dem Organiker das Eijkmansche Refraktometer normalerweise kaum zur Verfügung steht, kommen für die spektrochemische Untersuchung im allgemeinen nur Verbindungen mit einem Schmelzpunkt unter 100° in Betracht. Dieser Umstand drängt zur Frage nach dem optischen Verhalten von Gemischen und der Möglichkeit, die Molekularrefraktion höher schmelzender Verbindungen in Lösung zu bestimmen. Hierzu bemerkt Auwers[2]): „Was nun die refraktometrische Methode betrifft, so hat man bei ihrer Beurteilung scharf zu unterscheiden zwischen Bestimmungen, die an homogenen Substanzen angestellt wurden und solchen, die sich auf Lösungen beziehen. Lösungsmittel beeinflussen die Mol-Refraktion und -Dispersion der gelösten Stoffe in einer vorläufig ganz unkontrollierbaren Weise. In vielen Fällen ergeben Bestimmungen an Lösungen für die gelösten Substanzen dieselben Werte der Mol-Refraktion, wie sie an homogenen Verbindungen gefunden wurden. Ebenso häufig ist aber das Gegenteil der Fall; dabei liegen die Abweichungen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite und sind bald unbedeutend, bald mäßig, bald außerordentlich groß.“ Wegen dieser Unsicherheiten lehnt Auwers

[1]) Über die Unzulässigkeit der Verwendung von Brechungsindex und Dichte, die an verschiedenen Präparaten ermittelt wurden, für spektrochemische Zwecke vgl. v. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 3190 (1921). — Auffällig ist die fast völlige Konstanz der angeführten Molekularrefraktionen in einem Temperaturintervall von 120°. Der Rückschluß auf den Dissoziationsgrad, wie er für Natriumnitrat durchgeführt wird, ist zum mindesten noch verfrüht, da über die Atomrefraktionen von Ionen die widerspruchvollsten Resultate früherer Autoren vorliegen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 3539 (1911).

Digitized by Google

refraktometrische Bestimmungen *in Lösungen allein* zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung vorläufig grundsätzlich ab. Auch scheint ihm die Auffindung bestimmter Gesetzmäßigkeiten für den Einfluß der einzelnen Lösungsmittel auf die verschiedenen Körpergruppen durchaus zweifelhaft.

Diese Ansichten von Auwers kennzeichnen auch heute noch den Stand unserer Kenntnisse von dem optischen Verhalten von Lösungen, wenn auch inzwischen vereinzelte Versuche gemacht sind, die auftretenden Anomalien zu erklären.[1]) Der Zweck vorliegender Arbeit ist nun, zu zeigen, wie man durch passende Auswahl des Lösungsmittels und durch parallel laufende Vergleichsversuche bei einiger Vorsicht refraktometrische Bestimmungen in Lösungen zur Konstitutionsermittlung heranziehen kann. Die Gruppe der mehrkernigen aromatischen Verbindungen wurde für diese Untersuchungen ausgewählt, weil man einerseits hier meistens hochschmelzende Verbindungen antrifft, anderseits, weil die von Auwers und Adelheid Frühling[2]) in dieser Gruppe vorgenommenen Untersuchungen zu interessanten Ergebnissen über die Konstitution des Naphthalins und Anthracens geführt hatten. Eine kurze Zusammenfassung der über das optische Verhalten von Lösungen vorliegenden Arbeiten mag zunächst die angeführte Ansicht von Auwers begründen.

Historischer Überblick.

Schon mit Beginn der Arbeiten über den Zusammenhang der optischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit der Stoffe durch Biot und Arago[3]) wird für Gasgemische der Satz aufgestellt: „Die brechende Kraft von Gemengen ist die Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile". Dulongs[4]) Arbeiten

[1]) Schulze, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 77 (1912).

[2]) Diese Annalen **422**, 192 (1921) und Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 941 (1920).

[3]) Gilb. Ann. **25**, 345 und **26**, 36 (1807).

[4]) Ann. chim. phys. **31**, 154 (1856).

Digitized by Google

bestätigen diese Regel für Gasgemische, die sich nicht chemisch miteinander verbinden. Beide Forscher benutzten den Newtonschen Refraktionsausdruck $\frac{n^2-1}{d}$.

Messungen an Gemengen von Flüssigkeiten sind zuerst 1840 von Deville[1]) angestellt worden. Bemerkenswert ist die Feststellung Devilles, daß bei Essigsäure-Wassermischungen und ebenso bei Alkohol-Wassermischungen das Maximum der Dichte mit dem des Brechungsindex zusammenfällt. Gemenge von Flüssigkeiten und Lösungen fester Körper benutzten Gladstone und Dale[2]) zur Prüfung ihres empirisch gefundenen Refraktionsausdrucks $\frac{n-1}{d}$. Sie berechnen die Gemenge ebenfalls nach der Mischungsregel, verwenden aber im Gegensatz zu Biot und Arago statt Gewichtsteilen in der Rechnung Volumteile der Komponenten und halten die angenäherte Gültigkeit ihrer Formel auch für Mischungen bestätigt.

In seinen klassischen Arbeiten über die Refraktion beschäftigt sich Landolt[3]) eingehend mit den Verhältnissen bei Gemengen. Unter Benutzung des Dale-Gladstoneschen Refraktionsausdrucks kehrt er bei Gebrauch der Mischungsformel wieder zur Verwendung der Gewichtsanteile der Komponenten nach Biot und Arago zurück und zeigt sogar an mehreren Beispielen die Möglichkeit einer optischen Analyse von Gemengen. Nach Landolt besteht also für ein Gemenge die Beziehung:

$$p\frac{n-1}{d} = p_1\frac{n_1-1}{d_1} + p_2\frac{n_2-1}{d_2} + p_3\frac{n_3-1}{d_3} \ldots .$$

In diesem Ausdruck bedeuten p, n und d Gewicht, Brechungsindex und Dichte des Gemenges, $p_1\ p_2\ p_3 \ldots n_1\ n_2\ n_3 \ldots d_1\ d_2\ d_3$ die entsprechenden Werte der Komponenten. Bei einem Gemenge von nur zwei Komponenten entsprechen p_1 und p_2 dem Prozentgehalt, wenn $p = 100$ gesetzt wird:

$$100\frac{n-1}{d} = p_1\frac{n_1-1}{d_1} + p_2\frac{n_2-1}{d_2} .$$

Mit Hilfe dieser Formel bestimmte Gladstone[4]) das spezifische Brechungsvermögen des festen Steinsalzes aus seinen wäßrigen Lösungen und glaubte, durch Vergleich mit dem an einem Prisma aus festem Steinsalz erhaltenen Wert die angenäherte Gültigkeit

[1]) Compt. rend. **11**, 865 (1840); Ann. chim. phys. [3] **5**, 129 (1842); Pogg. Ann. **57**, 267 (1842).

[2]) Phil. Mag. [4] **26**, 484 (1863); Proc. **12**, 448 (1863).

[3]) Pogg. Ann. **123**, 595 (1864); A. Supl. **4**, 1 (1865).

[4]) Journ. Chem. Soc. May. 1865.

Digitized by Google

der Mischungsformel auch für Lösungen fester Körper bewiesen zu haben. Ein Resultat, dessen Ungültigkeit in dieser Form spätere Untersuchungen von Schütt[1]) zeigen.

Mit der Aufstellung der Lorenz-Lorentzschen Formel für die Refraktion $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)$ im Jahre 1880 beginnen die Arbeiten zur Feststellung des für Gemische und Lösungen geeignetsten Refraktionsausdrucks. Ostwald[2]), Landolt-Rimbach[3]) geben wegen der größeren Annäherung der n-Formel den Vorzug, wozu auch Le Blanc und Rohland[4]) neigen, weil sie, wie auch Dinkhauser[5]), die n-Formel für empfindlicher gegen geringe Änderungen der Konstitution halten. Gleich tauglich erscheinen beide Formeln nach den Arbeiten von Gladstone und Hibbert[6]), Zecchini[7]), Rudolphi[8]) und Zoppellari[9]), während Hallwachs[10]) die n^2-Formel bevorzugt.

Die Ansichten hierüber sind also sehr geteilt. Zum Teil werden eine ganze Reihe von neuen Ausdrücken für die Refraktion aufgestellt, so von Ketteler[11]), Schütt[12]), Pulfrich[13]), Johst[14]), Hibbert[15]) und Edwards.[16]) Besonders erwähnt sei nur die Arbeit von Pulfrich, nach der bei Mischungen zweier Flüssigkeiten zwischen der „Kontraktion" des Brechungsvermögens, womit Pulfrich in Ermanglung eines besseren Namens den Ausdruck $\frac{N-N_v}{N}$ bezeichnet, und Kontraktion des Volumens die Beziehung:

$$\frac{N-N_v}{N}=\alpha\cdot\frac{D-D_v}{D}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 349 (1890).

[2]) Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 422 (1891) und diese Annalen **213**, 85 (1882).

[3]) Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie I, Abt. III, 583 (1898).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 263 (1896).

[5]) Sitzber. d. Wiener Akad. **114**, IIa, 1001 (1905).

[6]) Journ. Chem. Soc. **67**, 831 (1895).

[7]) Gazz. chim. ital. **27**, I, 358 (1897).

[8]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 445 (1901).

[9]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 355 (1905).

[10]) Wied. Ann. **53**, 11 (1894).

[11]) Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 912 (1888).

[12]) Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 349 (1890) und **9**, 349 (1892).

[13]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 561 (1889).

[14]) Wied. Ann. **20**, 47 (1883).

[15]) Phil. Mag. [5] **40**, 321 (1895).

[16]) Amer. chem. Journ. **16**, 625—634 (1894).

Digitized by Google

mit einer über die bisherigen Resultate weit hinausgehenden Annäherung besteht. In diesem Ausdruck bedeutet N das Brechungsvermögen der Mischung, N_v das nach der Mischungsregel berechnete Brechungsvermögen. D und D_v sind die entsprechenden Dichten. Das Maß des Brechungsvermögens N ist der Überschuß des Brechungsindex über die Einheit ($N = n - 1$). Die Brauchbarkeit dieser Formel für eine Anzahl Mischungen und Lösungen zeigte Buchkremer[1]), während S. Verschaffelt[2]) auf die Ungültigkeit der Pulfrichschen Formel für wäßrige Lösungen von Ameisensäure hinwies. Buchkremers ungenügende Resultate für Alkohol-Wassermischungen wurden durch A. Doroszewsky und Z. Dworzantschyk[3]) berichtigt. Gleichzeitig beweisen diese Autoren experimentell für die Mischung Alkohol-Wasser die Gültigkeit der Verallgemeinerung der Pulfrichschen Formel durch V. F. Hess.[4])

Die neueren Lehrbücher der physikalischen Chemie, das von W. Nernst[5]) und das von Küster-Thiel[6]), halten, wie auch Bromer[7]) in einer neueren Arbeit nachweist, die Lorenz-Lorentzsche Formel für Berechnungen nach der Mischungsregel zur Erzielung der größten Annäherung für die geeignetste. Für die vorliegende Arbeit kommt schon aus reinen Vergleichsgründen lediglich diese Formel in Betracht, da sie allen Berechnungen der modernen Spektrochemie zugrunde liegt.

Die Kernfrage für spektrochemische Untersuchungen in Lösungen, ob das Resultat durch erhebliche Abweichungen der in Lösung ermittelten Mol-Refraktion von dem Wert des homogenen reinen Stoffs beeinflußt wird, beantwortet Kanonnikoff[8]) durch Herbeischaffung eines großen Versuchsmaterials dahin, daß weder die Konzentration der Lösung noch das Lösungsmittel selbst irgendeine Rolle spielen. Seine Arbeit wird aber gekennzeichnet durch das Urteil Ostwalds[9]), nach dem Kanonnikoff „mehr darauf ausgeht, zu beweisen, daß der Satz von Gladstone[10]) richtig ist, als zu untersuchen, ob und wie weit er richtig ist".

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **6**, 161 (1890).
[2]) Belg. Acad. Bull. [3] **27**, 69—84 (1894).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 43 (1910).
[4]) Ann. d. Phys. [4] **27**, 589—625 (1908).
[5]) Nernst, Theoret. Chemie 8.—10. Aufl. 1921, S. 113.
[6]) Küster-Thiel, Lehrbuch der physikal. Chemie 1913, S. 107.
[7]) Wien. Akad. Ber. **110**, 929 (1911).
[8]) Journ. prakt. Chem. [2] **31**, 321 (1888).
[9]) Lehrbuch I., 428 (1891).
[10]) Vgl. hierzu S. 165 u. 168.

Digitized by Google

Gladstone[1]) äußert 1891 auf Grund seiner weiteren Arbeiten die Ansicht, daß „die molekulare Refraktion und Dispersion sicher aus Stoffen in Lösungen, wo das Lösungsmittel chemisch inaktiv ist, gezogen werden kann, daß aber im Falle des Wassers eine tiefgehende Änderung in der Konstitution der Wasserstoffsäuren, Haloidsalze und wahrscheinlich einiger anderer Verbindungen durch den Akt der Lösung stattfindet". Ostwald[2]) äußerte sich in einer Diskussion über die Mitteilungen Gladstones dahin, „daß die Anomalien sich in der Tat auf wäßrige Lösungen beschränken und (wie bei Chlorwasserstoff in Isoamyläther) fortfallen, wenn keine elektrolytische Dissoziation vorhanden ist". Diese Ansicht gründet sich außer auf das von Gladstone untersuchte Beispiel von Chlorwasserstoff in Wasser einerseits und in Isoamyläther andererseits, für dessen Erklärung zwar Gladstone die Annahme einer Dissoziation oder Hydratbildung ausdrücklich ablehnt, auf die Arbeiten von Le Blanc[3]) und auf die äußerst exakten Messungen Schütts[4]) an Kochsalzlösungen.

Die Auffindung des spezifischen Einflusses des Lösungsmittels bei den indifferenten Stoffen führte aber sehr bald dazu, diese Wirkung auch bei Untersuchungen von gelösten Elektrolyten zu berücksichtigen, wodurch sich die Verhältnisse natürlich ganz erheblich komplizieren. Aus diesem Grunde findet man bei Durchsicht der Literatur dieses Gebietes so oft Widersprüche der Beobachtungen und ihrer Deutung, und es erscheint zweifelhaft, ob uns unter diesen Umständen der ursächliche, direkte Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und elektrolytischer Dissoziation zugänglich sein wird. So findet Le Blanc[5]) für das Wasserstoffion ein höheres Refraktionsäquivalent als für das neutrale Wasserstoffatom. Demgegenüber folgert Brühl[6]) aus seinen Beobachtungen an methyl-, äthyl- und amylalkoholischen Lösungen, daß dem Natriumion ein kleineres Refraktionsäquivalent zukommt als dem undissoziierten Natriumatom.

Le Blancs Ansicht, daß die Unterschiede der Mol-Refraktion von festen Stoffen und denen ihrer Lösungen durch die Dissoziationstheorie ihre ungezwungene Erklärung finden, wurde von Nasini und Costa[7]) in Zweifel gezogen. Ihre Untersuchungen

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 396 (1891).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 236 und 418 (1891).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 559 (1889).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chem. 5, 349 (1890).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 396 (1891).

[6]) Zeitschr. f. phys. Chem. 50, 23 (1905); vgl. daselbst auch S. 27, Anm. 2.

[7]) Gazz. chim. ital. 21, I, 554 (1891); Zeitschr. f. phys. Chem. 9, 639 (1892). Rendic. Lincei 6. 284 (1890).

Digitized by Google

am Triaethylsulfinjodid zeigen die Abhängigkeit der Mol-Refraktion von der Konzentration und von der Natur des Lösungsmittels.

Hallwachs[1]) fand in dem Verhalten von Schwefelsäure- und Weinsäurelösungen einen Widerspruch zu Le Blancs Hypothese, daß dem H· ein größeres Refraktionsäquivalent zukommt als dem neutralen Wasserstoffatom. Nach Le Blanc[2]) handelt es sich hier aber um zwei Fälle, „in denen die Vergrößerung der Refraktion beim Übergang des Wasserstoffs aus dem atomistischen in den Ionenzustand durch andere Einflüsse verdunkelt ist". In derselben Arbeit stellt Le Blanc fest, daß die Änderung des Brechungsvermögens bei der Lösung vieler Salze sowohl positiv wie negativ sein kann. Den Grund hierfür erblickt er neben eintretender Dissoziation in dem „sonstigen" Einfluß des Lösungsmittels.

Einen Zuwachs der Äquivalentrefraktion des Wasserstoffs bei der Ionisation stellt in bester Übereinstimmung der Größe des Zuwachses mit dem Wert von Le Blanc auch Tammann[3]) fest. Nach ihm ändert sich durch elektrolytische Dissoziation der Brechungskoeffizient gewöhnlich fast gar nicht; eine Ausnahme machen aber solche Stoffe, die Wasserstoff oder die Hydroxylgruppe enthalten. Auch für das OH′ wird ein Zuwachs für die Äquivalentrefraktion gegenüber der neutralen Hydroxylgruppe festgestellt.

Hallwachs[4]) äußert sich später dahin, daß bei Lösungen eine Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Konzentration, insbesondere ein Einfluß der Dissoziation, von sicher deutbarer Größe im allgemeinen nicht vorhanden sei. Auch nach Dijken[5]) bleibt die Molekularrefraktion der Salze in wäßrigen Lösungen bei verschiedenen Dissoziationsgraden konstant. Zecchini[6]) hält auf Grund eines großen experimentellen Materials die elektrolytische Dissoziation für die Refraktion wirkungslos, oder ihr Einfluß wird nach seiner Ansicht durch Kompensation infolge anderer Einflüsse des Lösungsmittels selbst verdeckt. Er sieht keinen Grund zur Annahme der größeren Refraktionsäquivalente des H· und des OH′ gegenüber dem des neutralen Wasserstoffs und der undissoziierten Hydroxylgruppe.

In seinen Arbeiten über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel behandelt auch Walden[7]) das Thema: Lichtbrechungs-

---

[1]) Wied. Ann. **53**, 1 (1894).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **19**, 271 (1896).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 543 (1896).
[4]) Ann. d. Phys. **19**, 281 (1896).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **24**, 81 (1897).
[6]) Gazz. chim. ital. **35**, II, 65 (1905).
[7]) Zeitschr. f. phys. Chem. **59**, 385—415 (1907).

Digitized by Google

vermögen und elektrolytische Dissoziation. Die Untersuchungen werden an dem Tetramethylammoniumjodid ausgeführt. Während in ein und demselben Lösungsmittel der Wert der Mol-Refraktion bei verschiedenen Konzentrationen nahezu konstant ist, wird die Abhängigkeit von der Natur des Lösungsmittels festgestellt. Diese kommt bei Verwendung der n-Formel am stärksten zum Ausdruck. Bei Berücksichtigung des Dissoziationsgrades der Lösung und der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels zeigt sich kein ursächlicher Zusammenhang mit dem spektrochemischen Verhalten des gelösten Salzes. Ein Resultat, das der Ansicht Brühls[1]): „Das spektrochemische Verhalten liefert also ein ausgezeichnetes Kriterium des Ionisationsvermögens der Medien", widerspricht. Zusammenhänge scheinen aber nach Walden zwischen der Größe der Mol-Refraktion des gelösten Salzes, seinem Molekularvolumen und dem Kovolumen des Lösungsmittels zu bestehen. Allerdings wird für die Begründung dieser Ansicht die Annahme nötig, daß beim Lösungsvorgang nur der gelöste Stoff, nicht aber das Lösungsmittel eine Volumveränderung erleidet. Nach Schwers[2]) äußert sich der Einfluß der elektrolytischen Dissoziation auf das Brechungsvermögen unter der Annahme konstant bleibender Dichte durch eine Verminderung des Brechungsindex. Er stützt also die Angabe Brühls, daß dem Na· ein kleineres Refraktionsäquivalent zukommt als dem undissoziierten Natriumatom. Die Grundlagen der Ansicht von Schwers bilden Betrachtungen an der von ihm eingeführten Refraktionskonstanten[3]) $A = \frac{C_v}{C_n}$, in der C_v die Volumkontraktion und C_n die „Kontraktion des Brechungsindex" bedeutet. Diese Konstante ist von Konzentration, Wellenlänge und einigermaßen von der Temperatur unabhängig und für jedes binäre Gemisch charakteristisch. Anomalien seiner Refraktionskonstanten findet Schwers im Laufe seiner weiteren Arbeiten bei Gemischen, deren eine Komponente halogenisiert ist.[4]) Entgegen der Ansicht Mazzuchellis[5]), daß die Konstanz von A nur durch eine zufällige algebraische Kompensation bedingt sei und keinen Einblick in die Natur der untersuchten Gemische gewähre, betont Schwers[6]), daß die Werte seiner Konstanten lediglich der Ausdruck beobachteter Tatsachen seien, frei von jeder optischen Theorie.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 20 (1905).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 626 (1910).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **75**, 364 (1910).
[4]) Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1912, 252—282.
[5]) Zentralbl. **1911**, II, 341.
[6]) Zentralbl. **1912**, I, 395.

Digitized by Google

Eingehend hat sich auch Chéneveau[1]) mit Untersuchungen der optischen Eigenschaften von Lösungen und gelösten Stoffen beschäftigt. Aus der Konstanz des Dale-Gladstoneschen Refraktionsausdrucks für ein gelöstes Salz folgert er die Unabhängigkeit dieses Wertes von der Ionisation.[2]) Seine neuesten Arbeiten[3]) zeigen aber die Änderung des Refraktionsvermögens bei äußersten Verdünnungen mit abnehmender Konzentration. Er setzt diese Beobachtung in Parallele mit der von Posepjal[4]) beobachteten Abnahme des Refraktionsvermögens von Gasen bei immer kleiner werdendem Gasdruck.

All diese wenigstens scheinbar sich widersprechenden Resultate sind die Veranlassung zu zwei in jüngster Zeit von Jarl A. Wasastjerna[5]) erschienenen Arbeiten, die die optischen Eigenschaften der Salzlösungen durch die Annahme fertig gebildeter Ionen in den Molekülen der starken Elektrolyte erklären wollen, während dies bei den Molekülen der schwachen Elektrolyte nicht angenommen werden kann.

Wegen der Beeinflussung der Refraktionsdaten gelöster Stoffe durch Hydratbildung, wie sie von Getman und Wilson[6]) für gewisse Salze angenommen wird, sei auf die zusammenfassende Literaturaufstellung solcher Fälle von Nilratan Dhar[7]) verwiesen, an deren Schluß Drucker[8]) in einem Zusatz die Zuverlässigkeit dieser Annahme bezweifelt.

Erwähnt seien an dieser Stelle noch die Anfänge refraktometrischer Studien an Lösungen von Kolloiden durch Wintgen[9]), Wiegner[10]) und Lifschitz.[11]) Nach Lifschitz ist bei Untersuchungen kolloidaler Lösungen die Dale-Gladstonesche Formel die geeignetste; eine Abhängigkeit der Molekularrefraktion vom Dispersitätsgrad soll nicht bestehen.

Die vorliegenden Arbeiten über das spektrochemische Verhalten gelöster Elektrolyte zwingen den Organiker zur Ausschaltung

[1]) Ann. Chim. et Phys. [8] **12**, 145, 289 (1907).

[2]) Ann. Chim. et Phys. [8] **21**, 36 (1910).

[3]) Compt. rend. **172**, 1408—10 (1921).

[4]) Journ. de Phys. [6] **2**, 85.

[5]) Acta societatis scientiarum Fennicae **50**, 129 (1920); Överzikt av Finska Vetenskeps-Societetens Förhandlingar **63**, Abt. A, No. 4, S. 18 (1921); Zeitschr. f. phys. Chem. **101**, 193 (1922).

[6]) Amer. chem. Journ. **40**, 468 (1908).

[7]) Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 67 (1914).

[8]) Zeitschr. f. Elektrochem. **20**, 97 (1914).

[9]) Kolloidchem. Beih. **7**, 251 (1915); Kolloid-Zt. **28**, 5 (1921).

[10]) Kolloid-Zt. **20**, 17 (1917).

[11]) Kolloid-Zt. **22**, 53, 133 (1918); **26**, 10, 58 (1920).

Digitized by Google

aller Elektrolyte bei spektrochemischen Untersuchungen in Lösungen zum Zwecke der Konstitutionsermittlung. Eine kurze Betrachtung einiger Arbeiten über die Spektrochemie gelöster organischer Verbindungen führt zu weiteren Einschränkungen. Hatte schon Gladstone[1]) beträchtliche Schwankungen der Mol-Refraktion mit der Konzentration z. B. bei Lösungen von Benzalcampher in Toluol beobachtet, so führten Brühls[2]) Arbeiten zur Erkenntnis des spezifischen Einflusses der Natur des Lösungsmittels. Die zitierte Arbeit Brühls bildet zum größten Teil auch noch heute die Grundlage für spektrochemische Untersuchungen gelöster Nichtelektrolyte. Die Berechnung erfolgte nach der Mischungsregel von Biot und Arago unter Verwendung des Lorenz-Lorentzschen Refraktionsausdrucks. Nach Brühl erweisen sich im allgemeinen solche Solventien am brauchbarsten, deren spektrochemisches Verhalten dem des gelösten Stoffes möglichst nahe steht. Im direkten Gegensatz hierzu soll sich die Zusammensetzung von Mischungen zweier Flüssigkeiten nach Zecchini[3]) aus den optischen Daten nur gut berechnen lassen, wenn zwischen dem spezifischen Brechungsvermögen der Komponenten und der Mischung einigermaßen beträchtliche Differenzen bestehen. Bei kleinen Differenzen soll sich durch den Einfluß der Versuchsfehler nichts Bestimmtes über die Gültigkeit der Mischungsregel aussagen lassen. Daß nicht ausnahmslos ein dem gelösten Stoff optisch nahestehendes Mittel die besten Werte gibt, war schon Brühl bekannt. Auch heute besitzen wir noch kein „unfehlbares Merkmal" zur Wahl des optisch jeweilig geeignetsten lösenden Mediums. Mit einem Hinweis auf die erforderliche allergrößte Sorgfalt bei spektrochemischen Bestimmungen in Lösungen stellt Brühl weiter die Unabhängigkeit des Refraktions- und Dispersionsvermögens von Konzentrationsänderungen für den im selben indifferenten organischen Mittel gelösten Stoff fest. Ein Versuch, den ursächlichen Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften des Lösungsmittels und den Differenzen der optischen Werte eines in verschiedenen Medien gelösten Körpers zu finden, führt zu keinem festen Resultat, wenn auch im allgemeinen der optische Einfluß eines Lösungsmittels mehr durch das Dispersionsvermögen als durch das Refraktionsvermögen bestimmt zu sein scheint. Aus Widersprüchen und Abweichungen von diesen allgemeinen Gesichtspunkten folgert Brühl, „daß außer der Ätherdichtigkeit der Lösungsmittel noch andere physikalische und vielleicht chemische Eigenschaften derselben in Betracht kommen

[1]) Journ. chem. soc. **59**, 589 (1891).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **21**, 393 (1896).
[3]) Gazz. chim. ital. **27**, 358, 383 (1897).

Digitized by Google

(z. B. verschiedene Assoziationskräfte), welche auf die Molekeln der gelösten Stoffe einwirken und ihren Zustand überhaupt, daher auch ihr optisches Verhalten ändern". Wenn Brühl[1]) trotz dieser Erkenntnis bei der Erforschung der ungemein verwickelten Verhältnisse der Spektrochemie des Stickstoffs auch Untersuchungen in Lösungen zu Rate zieht, so findet das seine Erklärung wohl darin, daß er bei Beginn dieser Arbeiten den spezifischen Einfluß des Lösungsmittels auf die optischen Daten gelöster Substanzen noch nicht kannte.[2]) Brühl[3]) war sich später der Unsicherheiten dieser Beobachtungen voll bewußt und mißt ihnen ja auch nur „die Bedeutung einer vorläufigen Orientierung" bei.

Brühls Studien an Lösungen der Mesityloxydoxalsäureester[4]) sind die Veranlassung zur Heranziehung des Tautomerieproblems für die Frage nach dem Einfluß des Lösungsmittels. Hierdurch wird aber die ursprüngliche spezielle Frage nach der Ursache der Verschiedenheit der Refraktionswerte gelöster Stoffe bei Änderung des Lösungsmittels zurückgedrängt zugunsten des Studiums der Lösungsvorgänge im allgemeinen.[5]) Zwar fand Brühl hierdurch auf optischem Wege die Beeinflussung der Konstitution tautomerer Verbindungen durch organische Lösungsmittel, was unabhängig und gleichzeitig auch Wislicenus mit Hilfe der Eisenchloridreaktion an alkoholischen Lösungen des Formylphenylessigesters beobachtet hatte. Hierdurch komplizierten sich die Verhältnisse für die Frage nach Erklärung der optischen Anomalien immer mehr. Waren bei der Untersuchung konstituiv unveränderlicher Verbindungen im selben Lösungsmittel die Refraktionswerte des gelösten Stoffes von der Konzentration annähernd unabhängig, so wurden bei Untersuchungen tautomerer Verbindungen bei Konzentrationsänderungen sicher nachweisbare und oft recht erhebliche Differenzen beobachtet. Brühl unterscheidet zwischen optischen Abweichungen an *frischen* Lösungen tautomerer Verbindungen, die auf physikalische Einflüsse zurückgeführt werden müssen, und solchen Abweichungen, die durch die „zeitlichen chemischen Einflüsse der verschiedenen Medien" bedingt sind. Ausschlaggebend für die Deutung dieser Untersuchungen ist natürlich seine Ansicht, daß der Endzustand in Lösungen einheitlich ist und nicht, wie jetzt feststeht, ein Gleichgewicht zwischen beiden Tautomeren darstellt. Alle diese Arbeiten enden in Betrachtungen über die „Medialenergie" und ihre Beziehungen zu anderen physikalischen Eigenschaften der Lösungs-

[1]) Ztschr. f. phys. Chem. **26**, 47 (1898).
[2]) Ztschr. f. phys. Chem. **22**, 394 (1897).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 48 (1898).
[4]) Diese Annalen **291**, 137 (1896).
[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1 (1899) und **34**, 31 (1900).

Digitized by Google

mittel, ohne zur weiteren Klärung der Frage nach dem spezifischen Einfluß der Natur des Lösungsmittels bei spektrochemischen Untersuchungen konstituiv unveränderlicher organischer Verbindungen in Lösungen beigetragen zu haben.

Trotz vieler Arbeiten anderer Forscher, die nicht alle angeführt werden sollen, sind auch heute noch die von Brühl aufgestellten Richtlinien der Ausgangspunkt für spektrochemische Untersuchungen von Nichtelektrolyten. So bestätigt Rudolphi[1]) durch Untersuchungen an Lösungen von Chloralhydrat größtenteils Brühls Ansichten, glaubt aber, daß der dissoziierenden oder assoziierenden Kraft des Lösungsmittels stärkere Einwirkungen auf das Brechungsvermögen nicht zukommen. Hiermit optische Anomalien erklären zu wollen, scheint ihm nicht statthaft. Die Heranziehung von Refraktionswerten analog gebauter Körper, die im gleichen Lösungsmittel untersucht wurden, ist nach ihm berechtigt, nur dürfen diese Werte nicht als absolute betrachtet werden. Den spezifischen Einfluß der Natur des Lösungsmittels zeigt auch Zoppellari[2]) durch Untersuchungen an Naphthalin, Thymol, Campher, Harnstoff und Zucker. Durch einen Hinweis auf kryoskopische Messungen ist es für ihn wahrscheinlich, daß die beobachteten Abweichungen nicht durch die Bildung von Molekularkomplexen erklärt werden können. Auch er mahnt zur Vorsicht bei Schlüssen aus Untersuchungen gelöster Elektrolyte.

Nach allem wird es verständlich, wenn Auwers unter diesen Umständen die Berechtigung der Folgerungen, zu denen Hantzsch[3]) auf Grund seiner refraktometrischen Untersuchungen an Lösungen von Derivaten der Nitrophenole, Phenolaldehyde und Oxyazokörper kommt, in Zweifel zieht.

Die neuste vorliegende Arbeit über spektrochemische Messungen an gelösten Nichtelektrolyten fällt schon in das Jahr 1912 und bringt ebenfalls prinzipiell nichts Neues. Duval[4]) vergleicht hierin die Molekularrefraktionen von Azobenzol im homogenen Schmelzfluß mit solchen aus Lösungen in Nitrobenzol, Äthylenbromid, Phenol, Benzol, Cyclohexan und Eisessig. Nitrobenzol und Äthylenbromid liefern die besten, Eisessig die unbrauchbarsten Werte.

Ein Anfang zur Klärung der Frage nach dem spezifischen Einfluß des Lösungsmittels ist durch die Dolezalekschen Arbeiten[5]) „Zur Theorie der binären Gemische und konz. Lösungen" gemacht

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **37**, 447 (1901).

[2]) Gazz. chim. ital. **35**, I, 355 (1905).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 1566 (1907) und **43**, 95 (1910).

[4]) Bull. soc. chim. [4] **11**, 54 (1912).

[5]) Zeitschr. f. phys. Chem. **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910); **83**, 45 (1913); **94**, 72 (1920); **98**, 395 (1921).

Digitized by Google

worden. Ausgehend von der Beobachtung, daß nur in einigen Fällen (10 Proz. der bisher untersuchten) die Dampfspannungen lineare Funktionen der molekularprozentigen Zusammensetzung binärer Flüssigkeitsgemische sind, entwickelt Dolezalek eine exakte rein chemische Theorie derselben. Alle Abweichungen der Dampfspannungskurve vom geradlinigen Verlauf werden durch die Annahme teilweiser gegenseitiger Bindung der Moleküle der Komponenten oder durch Dissoziation polymerisierter Moleküle erklärt und berechnet. Diese Theorie ist dann weiter auf die Berechnung der verschiedensten Eigenschaften binärer Gemische übertragen worden. Außer der Dampfspannung wurden Dichte, spezifische Wärme, Viscosität, langwelliges Refraktionsvermögen — von J. C. Hubbard[1]) auch das Refraktionsvermögen der Strahlen des sichtbaren Spektrums — und Kompressibilität untersucht. Die bearbeiteten Systeme stellen Fälle von Verbindungsbildung aus beiden Komponenten, Assoziation einer Komponente, Verbindungsbildung bei gleichzeitiger Assoziation einer Komponente dar. In allen Fällen wird, wie es die Annahme eines im Dissoziationszustand befindlichen Systems erfordert, die Annäherung an die ideale Mischungsgerade mit steigender Beobachtungstemperatur besser. Außer der Dampfspannung ist nach Dolezalek und Schulze[2]) besonders das langwellige Refraktionsvermögen geeignet, Aufklärung über die molekulare Konstitution von binären Flüssigkeitsgemischen zu geben. Um das gesamte physikalisch-chemische Verhalten eines binären Flüssigkeitsgemisches darzustellen, genügt nach Dolezalek eine Dampfspannungsmessung für eine Konzentration. Aus dieser wird die Konstante des Massenwirkungsgesetzes berechnet, mittels welcher sich dann alle Eigenschaften der Gemische über das ganze Konzentrationsgebiet zahlenmäßig ableiten lassen. Die Dolezalekschen Arbeiten erstrecken sich bisher nur auf einzelne Systeme, und zwar nur auf Flüssigkeitsgemische von Komponenten mit großer Tension. Nach Dolezalek steht aber der prinzipiellen Verallgemeinerung der abgeleiteten Beziehungen und Übertragung auf Lösungen fester Substanzen nichts im Wege. Für spektrochemische Untersuchungen gelöster Körper besteht also nach den Dolezalekschen Arbeiten theoretisch die Möglichkeit, durch gleichzeitige Untersuchung irgendeiner anderen physikalischen Eigenschaft der Lösung und ihrer Komponenten, die Brauchbarkeit des in Lösung ermittelten Refraktionswertes zum Zwecke der Konstitutionsermittlung zu prüfen.[3]) Eine praktische Anwendung der Dole-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 207 (1910).

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 77 (1912).

[3]) Vgl. Eisenlohr, Spektrochemie organ. Verbindungen 1912, S. 201.

Digitized by Google

zalekschen Theorie in dem angeführten Sinne ist bis heute nicht erfolgt. Die zur Ermittlung der Abweichungen von der idealen Mischungsgeraden nötigen Serienuntersuchungen stellen eben, ganz abgesehen von der Möglichkeit ihrer technischen Ausführung, den Hauptvorzug der spektrochemischen Methode, Ausführbarkeit in kürzester Zeit bei tadelloser Genauigkeit der Bestimmungen, ganz beträchtlich in Frage. Auch aus theoretischen Gründen scheint es Hubbard[1]) vorläufig noch „sehr schwierig, die Abweichungen der Refraktion mit den Abweichungen der Dichte und des Dampfdruckes in Beziehung zu setzen". Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Dolezalecksche Theorie nicht allgemeine Zustimmung gefunden hat, sondern durch van Laar[2]) heftigst bekämpft worden ist und nicht anerkannt wird.

Brühls klassische Arbeit und die angeführte Ansicht von Auwers kennzeichnen also auch heute noch den Wert der in Lösung ermittelten Refraktionsdaten fester Körper im allgemeinen. Daß man aber in speziellen Fällen bei der nötigen Vorsicht in der modernen Spektrochemie durch Beobachtungen an Gemischen zu recht brauchbaren Resultaten kommen kann, zeigen die Arbeiten v. Auwers[3]) über die spektrochemische Analyse von Keto-Enolgemischen. Grundlage für die Auwersschen Berechnungen in diesen Arbeiten ist die Voraussetzung, daß sich die optischen Daten des Keto-Enolgemisches additiv aus denen der Komponenten zusammensetzen. Durch steten Vergleich der spektrochemisch ermittelten Werte für den Enolgehalt mit den Werten der Brom-titrationsmethode von K. H. Meyer wird gezeigt, daß die Voraussetzung in brauchbarer Annäherung erfüllt ist.

Eigene Untersuchungen.

Die Kernfrage der folgenden Untersuchungen bildet die Auswahl des geeignetsten Lösungsmittels. Die an der reinen flüssigen Phase einer Verbindung ermittelten spektrochemischen Werte werden im folgenden der Kürze halber als „wahre Werte" zum Unterschied von den aus Lösungen berechneten „Lösungswerten" der untersuchten Substanzen bezeichnet. Die Lösungswerte sind im Idealfall des streng additiven Verhaltens der Lösung mit den

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **74**, 232 (1910).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **72**, 723 (1910) und **83**, 599 (1913).
[3]) Diese Annalen **415**, 169 (1918); **426**, 161 (1921).

Digitized by Google

wahren Werten identisch, meistens aber mehr oder weniger durch den spezifischen Einfluß der Natur des Lösungsmittels entstellt. Im Gegensatz zu Brühl[1]), der in zweifelhaften Fällen angenäherte Mittelwerte aus Werten in Lösungsmitteln mit schwachem, mittlerem und starkem Brechungsvermögen berechnet, werden im folgenden Lösungswerte zum Zwecke der Konstitutionsermittlung nur herangezogen, wenn genügende Annäherung an die wahren Werte durch Vergleichsbestimmungen der wahren Werte und Lösungswerte im selben Lösungsmittel analog gebauter Verbindungen gewährleistet ist.

Alle optischen Messungen wurden mit der Neukonstruktion des Pulfrichschen Refraktometers ausgeführt, da ein Differenzrefraktometer oder Interferometer nicht zur Verfügung stand. Die Dichtebestimmungen wurden in der gleichen Weise wie bisher bei spektrochemischen Messungen an reinen Verbindungen mit Hilfe der Sprengelschen Pyknometer ausgeführt. Als Fehlergrenze unter diesen Bedingungen geben Roth und Eisenlohr[2]) für die $E\Sigma$-Werte der Refraktion, also für die hundertfachen spezifischen Differenzen, bei der Untersuchung reiner flüssiger Verbindungen 0,2 Einheiten als empirische Zahl an. Diese Angabe gründet sich nach privater Mitteilung von Hrn. v. Auwers auf Messungen an leicht veränderlichen ungesättigten Verbindungen, denn die Erfahrung bei Bestimmungen an reinen unveränderlichen Substanzen bei Zimmertemperatur zeigt, daß man — wie es von Auwers und seinen Schülern schon lange bekannt ist — bei einigermaßen sorgfältiger Arbeit mit Leichtigkeit die zehnfache Genauigkeit, also eine Fehlergrenze von 0,02 für die Refraktion, erreichen kann. Für die Abweichungen der Dispersionswerte gestatten Roth und Eisenlohr[2]) bis

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 53 (1898).
[2]) Refraktometr. Hilfsbuch 1911, S. 87.

Digitized by Google

10 Proz. des berechneten Wertes, während Eisenlohr[1]) später hierfür eine Genauigkeit von 5—6 Proz. verlangt.

Diese Fehlergrenzen erweitern sich für spektrochemische Werte, die aus Untersuchungen der gelösten Stoffe erhalten werden, schon durch die Art der Berechnung. Unter der Voraussetzung streng additiven Verhaltens gilt für Lösungen die Mischungsregel von Biot und Arago:

$$R_g = R_x \cdot \frac{p}{100} + R_{lm} \cdot \frac{100 - p}{100} .$$

In diesem Ausdruck bedeuten R_g die spezifische Refraktion des Gemisches, R_x die der zu untersuchenden gelösten Verbindung, R_{lm} die des Lösungsmittels und p den Gehalt der Lösung in Gewichtsprozenten der zu untersuchenden Verbindung. Hieraus berechnet sich:

$$R_x = R_g \cdot \frac{100}{p} - R_{lm} \cdot \frac{100 - p}{p} .$$

Für die Refraktion wird aus schon erwähnten Gründen stets der Lorenz-Lorentzsche Ausdruck $R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ benutzt.

Die Abhängigkeit der Größe des Versuchsfehlers von der Konzentration der untersuchten Lösung zeigt der Ausdruck für R_x am besten nach Umformung zu:

$$R_x = \frac{100}{p} (R_g - R_{lm}) + R_{lm} .$$

Der Fehler der Differenz $R_g - R_{lm}$ vergrößert sich durch die Art der Rechnung für die 10prozentige Lösung um das 10fache, für die 5prozentige Lösung schon um das 20fache, während für konzentriertere Lösungen

[1]) Eisenlohr, Spektrochemie der organ. Verbindungen 1912, S. 119.

Digitized by Google

die Verhältnisse günstiger liegen. Diese Betrachtungen gelten streng nur für die Verhältnisse der idealen Lösung, die in Wirklichkeit stets nur mit mehr oder weniger größerer Annäherung erreicht wird. Wegen der starken Vergrößerung der Beobachtungsfehler durch die Art der Rechnung bei zu verdünnten Lösungen wurde nach Möglichkeit ein Gehalt der Lösung von etwa 10 Proz. der zu untersuchenden Verbindung nicht unterschritten. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich nun, daß bei sorgfältigster Ausführung aller Messungen bei Bestimmungen an etwa 10 prozentigen Lösungen eine Fehlergrenze von 0,2 Einheiten der $E\Sigma$-Werte für die Refraktion gewahrt bleiben kann. Für die Dispersion zeigen sich allerdings dann und wann Überschreitungen der Fehlergrenze von 10 Proz., was bei der Empfindlichkeit dieses Ausdruckes verständlich ist. Handelt es sich nun um die Feststellung großer Exaltationen, wie sie bei den mehrkernigen aromatischen Verbindungen auftreten, so kann bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen, vor allem bei steter Kontrolle des spezifischen Einflusses des Lösungsmittels, die spektrochemische Untersuchung gelöster Verbindungen recht wertvolle Aufschlüsse über die Konstitution geben.

Wahl des Lösungsmittels.

Für die Wahl des Lösungsmittels wurden zunächst orientierende Bestimmungen am *Naphthalin* durchgeführt, das schon früher von Gladstone[1]), Kanonnikoff[2]), Zoppellari[3]) und anderen Forschern in Lösungen untersucht wurde. Verwandten letztere bei ihren Untersuchungen die üblichen organischen Lösungsmittel, wie Äther, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, so wählte ich, um

[1]) Journ. chem. Soc. 8, 147 (1870).
[2]) Journ. prakt. Chem. 31, 321 (1888).
[3]) Gazz. chim. ital. 35, I, 355 (1905).

Digitized by Google

etwaige Fehler durch Verdunstung des Lösungsmittels auszuschalten, Lösungsmittel von möglichst geringer Tension. Daneben war natürlich das Lösungsvermögen ein ausschlaggebender Faktor.

Im folgenden stellen die kursiv gedruckten Zahlen stets die an der flüssigen Phase der reinen Verbindungen ermittelten „wahren Werte" dar, während die „Lösungswerte" nicht besonders hervorgehoben sind. Untersuchungen an Schmelzen wurden meistens bei etwa 100° ausgeführt. Diese Beobachtungen wurden für die $E\Sigma_D$-Werte auf die Vergleichstemperatur von 20° umgerechnet, da nach den Arbeiten Eijkmans[1]) der Lorenz-Lorentzsche Refraktionsausdruck bei diesen Temperaturunterschieden keine konstanten Werte gibt. Zur Umrechnung der $E\Sigma_D^{100}$-Werte auf 20° wird eine Korrektion von — 0,25 bis — 0,3 Einheiten angebracht, die sich aus den Beobachtungen Eijkmans[2]) als mittlerer Korrektionswert für diese Temperaturunterschiede berechnet. Die so errechneten Werte sind natürlich nur annähernd genau, genügen aber für Vergleichszwecke vollkommen.[3]) Von einer Korrektion der Dispersionswerte wurde abgesehen, da hier die Schwankungen mit der Temperatur nicht bedeutend sind. $n_D^{20°}$ und $d_4^{20°}$ werden in der Regel nur angegeben, wenn sich die Umrechnung nicht über ein zu großes Temperaturintervall erstreckt. Bei Lösungen unterbleibt die Angabe dieser Daten, da sie für Vergleichszwecke nicht in Betracht kommen. Zur Beurteilung der Brauchbarkeit des Lösungsmittels wurde bei den Vorversuchen mit Naphthalin in vielen Fällen lediglich $E\Sigma_D$ bestimmt.

---

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 13 (1894) und **14**, 185 (1895).

[2]) Vgl. v. Auwers, diese Annalen **422**, 167—172 (1921).

[3]) Eingehender beschäftigt sich in jüngster Zeit Eisenlohr mit der Umrechnungsmöglichkeit der Molekularrefraktion höher schmelzender Körper auf gewöhnliche Temperatur [Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2857 (1921)].

Digitized by Google

Tabelle I: *Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln.*

% Naphthalin	Lösungsmittel	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_o$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
100 %	—	*99,6°*	*+2,03*	*+2,13*	*+58 %*	*+63 %*	*1,036*	*1,619*	
100 %	—	*98,4°*	*+2,08*	*+2,18*	*+60 %*	*–*	*1,035*	*1,618*	*+1,9* [1]
100 %	—	*99,6°*	*+2,00*	*+2,09*	*+57 %*	*+63 %*			
14,728	Aceton	15,7°	—	+2,97	—	—	—	—	+2,9
26,826	„	15,7°	—	+2,83	—	—	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,795	1,359	
11,013	Anisol	16,5°	+2,12	+2,20	+57 %	+63 %	—	—	+2,2
19,089	„	16,8°	+2,03	+2,12	+58 %	+63 %	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,996	1,518	
12,678	Cyclohexanon	17,8°	—	+2,19	—	—	—	—	+2,1
22,190	„	17,6°	—	+2,10	—	—	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,949	1,451	
9,413	Pyridin	16,9°	+1,95	+2,12	+62 %	+70 %	—	—	+2,1
39,426	„	17,0°	+1,94	+2,08	+63 %	+70 %	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,982	1,510	
17,568	Benzoesäure-amylester	15,5°	—	+1,96	—	—	—	—	+2,0
18,873	„	15,6°	—	+1,98	—	—	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,989	1,494	
9,556	m-Kresol	18,0°	+1,90	+2,01	+57 %	+62 %	—	—	+1,9
13,000	„	18,0°	+1,78	+1,87	+57 %	+61 %	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,035	1,542	
13,423	Acetophenon	14,9°	+1,82	+1,91	+62 %	+64 %	—	—	+1,9
14,198	„	14,9°	+1,81	+1,91	+59 %	+63 %	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,026	1,534	
14,438	Chinolin	16,8°	+1,81	+1,92	+54 %	—	—	—	+1,9
16,104	„	16,9°	+1,74	+1,87	+55 %	—	—	—	
0,000	100 % „	—	–	—	—	—	1,094	1,627	
11,274	Phthalsäure-diäthylester	17,5°	+1,80	+1,80	+54 %	+62 %	—	—	+1,8
20,912	„	17,5°	+1,76	+1,87	+59 %	+69 %	—	—	
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,122	1,503	

[1]) v. Auwers u. A. Frühling, diese Annalen **422**, 202 (1921).

Digitized by Google

Tabelle I: *Naphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln.* (Forts.)

Nr.	% Naphthalin	Lösungsmittel	t	$E\,\Sigma_a$	$E\,\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_a	$E\Sigma_\gamma$-Σ_a	d_4^{20}	n_D^{20}	E.
	10,171	Diäthylanilin	12,9°	+1,77	+1,83	+58 %	+63 %	—	—	+
11	20,922	„	13,2°	+1,75	+1,84	+55 %	—	—	—	
	0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,934	1,543	
	9,998	Anilin	17,2°	+1,70	+1,81	+60 %	—	—	—	+
12	20,037	„	17,8°	—	+1,84	—	—	—	—	
	0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,022	1,587	
	8,875	Nitrobenzol	14,6°	+1,72	+1,77	+59 %	—	—	—	+
13	20,327	„	14,6°	+1,67	+1,74	+53 %	—	—	—	
	0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,203	1,553	
	9,629	Äthylenbromid	17,4°	—	+1,70	—	—	—	—	+
14	14,407	„	17,4°	—	+1,69	—	—	—	—	
	0,000	100 % „	—	—	—	—	—	2,158	1,537	

Die untersuchten 13 Lösungsmittel sind in der Tabelle nach fallenden $E\,\Sigma_D^{20}$-Werten für das gelöste Naphthalin geordnet. Die beobachteten Abweichungen der Refraktion und Dispersion bei Konzentrationsänderungen im selben Lösungsmittel bleiben innerhalb der Fehlergrenze. Benzoesäureamylester, m-Kresol, Acetophenon, Chinolin, Phthalsäuredimethylester, Diäthylanilin und Anilin sind als angenähert ideale Lösungsmittel für die spektrochemische Untersuchung von Naphthalin brauchbar. Nitrobenzol scheidet aus, weil seine schwach gelbliche Färbung die Ablesung der Hγ-Linie verhindert, ebenso Anilin, das durch Oxydation zu leicht gelblich wird. m-Kresol ist wegen seiner hygroskopischen und ätzenden Eigenschaften praktisch zu unbequem. Allgemeine sichere Anhaltspunkte für die Wahl des Lösungsmittels bei der spektrochemischen Untersuchung fester Körper sind aus der Tabelle nicht zu erkennen. Das geeignetste Lösungsmittel muß also stets durch kritische Vorversuche ermittelt werden.

Die weitere Frage, ob die für den Stammkohlenwasserstoff angenähert idealen Lösungsmittel auch für

Digitized by Google

die spektrochemische Untersuchung seiner Derivate geeignet sind, wurde durch kritische Bestimmungen am 1,4-Dichlornaphthalin geprüft.

Tabelle II: *1,4-Dichlornaphthalin in verschiedenen Lösungsmitteln.*

% 1,4-Dichlornaphthalin	Lösungsmittel	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
100 %	—	*75,9°*	*+0,97*	*+1,04*	*+61 %*	*+66 %*	*1,361*	*1,648*	*+0,8* [1]
12,770	Benzoesäure-amylester	18,3°	+1,34	+1,40	+65 %	+66 %	—	—	+1,4
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,988	1,494	
14,297	Chinolin	15,0°	+0,86	+0,92	+56 %	+62 %	—	—	+0,9
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,093	1,627	
13,994	Phthalsäure-diäthylester	17,6°	+1,06	+1,20	+67 %	+71 %	—	—	+1,2
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	1,122	1,504	
12,456	Diäthylanilin	16,7°	+1,14	+1,20	+62 %	+74 %	—	—	+1,2
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,935	1,542	
12,072	Tetralin	20,2°	+1,11	+1,26	+68 %	+79 %	—	—	+1,3
0,000	100 % „	—	—	—	—	—	0,973	1,546	

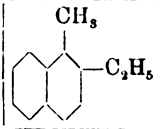
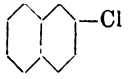
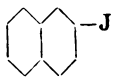
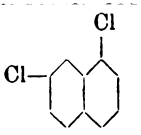
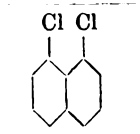
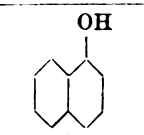
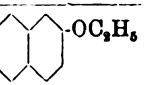
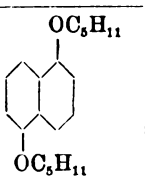
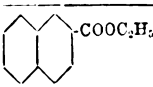
Von allen für das Naphthalin brauchbaren Lösungsmitteln erfüllt bei der Untersuchung des gelösten 1,4-Dichlornaphthalins nur noch das Chinolin in guter Annäherung die Forderungen der Mischungsregel. Ausschlaggebend für die Beurteilung sind die Abweichungen der $E\Sigma$-Werte der Refraktionen, in denen der spezifische Einfluß der Natur des Lösungsmittels stärker zum Ausdruck kommt als in den Werten für die Dispersionsüberschüsse. So ergeben sich z. B. bei der Untersuchung des 1,4-Dichlornaphthalins in Benzoesäureamylester (Tab. II, Nr. 2) für die Dispersionsüberschüsse gut brauchbare Werte, während sich für die Refraktion eine Abweichung von +0,6 Einheiten, also 75 Proz. vom wahren Wert, berechnet.

[1]) v. Auwers u. A. Frühling, diese Annalen 422, 202 (1921).

Digitized by Google

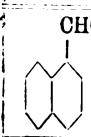
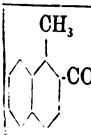
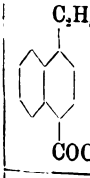
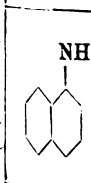
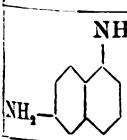
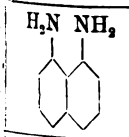
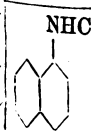
Tabelle III: *Naphthalinderivate, rein und in Chinolin gelöst.*

[Mit einem * versehene Werte sind der Arbeit von v. Auwers u. A. Frühlin diese Annalen 422, 202 (1921) entnommen.]

Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α	$d_4^{20°}$	$n_D^{20°}$	$E\Sigma$
1		*100,00*	*15,4°*	*+1,51*	*+1,60*	*60 %*	*65 %*	*0,997*	*1,599*	+1,
		64,421	15,7°	+1,52	+1,61	+60 %	+66 %	—	—	+1,
2		*100,00*	*70,7°*	*+1,69*	*+1,77*	*+60 %*	—	—	—	+1,
		10,011	15,3°	+1,42	+1,56	+63 %	+66 %	—	—	+1,
3		*100,00*	*99,4°*	*+1,29*	*+1,36*	*+54 %*	—	—	—	+1,
		16,824	16,8°	+1,19	+1,26	+51 %	+59 %	—	—	+1,
4		*100,00*	*99,5°*	*+1,30*	*+1,38*	*+60 %*	*+62 %*	—	—	+1,
		9,195	15,8°	+1,00	+1,07	+56 %	+66 %	—	—	+1
		28,217	16,0°	+1,06	+1,12	+55 %	+61 %	—	—	
5		*100,00*	*99,8°*	*+1,14*	*+1,22*	*+66 %*	*+63 %*	—	—	+0,
		10,086	17,4°	+0,93	+1,00	+64 %	+62 %	—	—	+1
		38,683	17,4°	+0,92	+1,01	+63 %	+69 %	—	—	
6		*100,00*	*99,3°*	*+2,01*	*+2,11*	*+70 %*	—	—	—	+1,
		10,971	19,9°	+1,96	+2,12	+85 %	—	—	—	+2,
7		*100,00*	*36,0°*	*+1,86*	*+1,95*	*+68 %*	*+73 %*	*1,065*	*1,605*	+1,
		10,607	15,4°	+1,89	+2,04	+74 %	+79 %	—	—	+2,
8		*100,00*	*99,9°*	*+1,66*	*+1,75*	*+73 %*	—	—	—	+1,
		11,097	22,3°	+1,61	+1,72	+75 %	+81 %	—	—	+1,
		19,983	22,3°	+1,57	+1,66	+74 %	+79 %	—	—	
9		*100,00*	*22,7°*	*+1,83*	*+1,94*	*+76 %*	*+80 %*	*1,117*	*1,596*	+1,
		10,530	15,6°	+1,74	+1,92	+82 %	+84 %	—	—	+1,

Digitized by Google

Tabelle III (Fortsetzung).

Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_γ	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
	*100,00*	*19,3°*	*+2,10*	*+2,28*	*+103%*	*+120%*	*1,148*	*1,654*	+2,3 [1]
	14,012	21,3°	+2,14	+2,29	+107%	+125%	—	—	+2,3
	44,593	21,0°	+2,10	+2,28	+105%	+123%	—	—	
	100,00	*99,4°*	*+2,81*	*+2,93*	*+111%*	—	—	—	*+2,6*
	28,679	20,7°	+2,58	+2,77	+101%	+113%	—	—	+2,8
	*100,00*	*16,1°*	*+1,80*	*+1,93*	*+ 90%*	*+102%*	*1,101*	*1,625*	*+1,9*
	43,769	16,4°	+1,80	+1,93	+ 90%	+103%	—	—	+1,9
	*100,00*	*15,7°*	*+1,67*	*+1,80*	*+ 88%*	*+101%*	*1,088*	*1,618*	*+1,8*
	39,667	16,0°	+1,65	+1,77	+ 87%	+ 99%	—	—	+1,8
	*100,00*	*51,2°*	*+2,32*	*+2,49*	*+ 99%*	—	*1,131*	*1,684*	+2,4
	100,00	*54,1°*	*+2,38*	*+2,55*	*+100%*	—	*1,131*	*1,685*	
	9,494	20,4°	+2,66	+2,85	+117%	+150%	—	—	+2,9
	9,954	19,6°	+2,69	+2,89	+118%	+145%	—	—	
	17,358	20,4°	+2,65	+2,87	+120%	+148%	—	—	
	*100,00*	*99,4°*	*+3,10*	*+3,34*	*+132%*	—	—	—	*+3,0*
	10,189	19,3°	+3,50	+3,83	+170%	—	—	—	+3,8
	14,498	19,3°	+3,50	+3,81	+164%	—	—	—	
	*100,00*	*99,4°*	*+2,74*	*+2,99*	—	—	—	—	+2,7
	9,125	19,2°	+2,98	+3,32	+176%	—	—	—	+3,2
	28,692	19,2°	+ ,91	+3,17	+163%	—	—	—	
	*100,00*	*15,1°*	*+2,14*	*+2,32*	*+110%*	*+135%*	*1,060*	*1,645*	+2,3
	9,130	17,2°	+2,40	+2,64	+132%	+166%	—	—	+2,6
	48,730	16,6°	+2,37	+2,57	+122%	—	—	—	

[1]) Bestimmung von Herrn Dr. K. Ziegler.

Digitized by Google

Tabelle III (Fortsetzung).

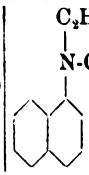
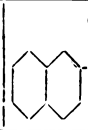
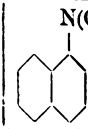
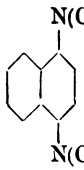
Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_a	$E\Sigma_\gamma$-Σ_a	d_4^{20}	n_D^{20}	E
18		*100,00*	*21,3°*	+2,75	+2,95	+112%	+135%	*1,056*	*1,655*	+
		100,00	*25,3°*	+2,71	+2,90	+112%	+135%	*1,057*	*1,654*	
		11,512	23,6°	+3,13	+3,27	+122%	+153%	—	—	+
		46,552	23,7°	+3,00	+3,20	+121%	+163%	—	—	
19		*100,00*	*99,0°*	+1,38	+1,42	+ 49%	—	—	—	
		100,00	*27,3°*	+1,17	+1,20	+ 45%	—	*1,096*	*1,598*	+
		12,087	20,3°	+1,04	+1,07	+ 41%	+ 48%	—	—	+
20		*100,00*	*23,1°*	+1,50	+1,54	+ 50%	+ 58%	*1,092*	*1,605*	+
		9,873	23,5°	+1,32	+1,36	+ 49%	+ 54%	—	—	+
		48,278	23,5°	+1,38	+1,42	+ 49%	+ 58%	—	—	
21		*100,00*	*18,1°*	+1,41	+1,51	+ 63%	+ 72%	*1,005*	*1,593*	+
		10,258	18,0°	+1,48	+1,62	+ 72%	+85%?	—	—	+
		44,072	18,0°	+1,41	+1,54	+ 67%	+65%?	—	—	
22		*100,00*	*21,6°*	+2,47	+2,68	+123%	+157%	*1,026*	*1,633*	+
		10,871	21,8°	+2,61	+2,87	+138%	+172%	—	—	+
		46,652	21,9°	+2,52	+2,75	+129%	+166%	—	—	
23		*100,00*	*99,6°*	+1,55	+1,65	+ 75%	+ 95%	-	—	+
		23,080	14,2°	+1,25	+1,37	+ 79%	+101%	—	—	+
24		*100,00*	*99,3°*	+2,14	+2,30	+101%	—	—	—	+
		10,137	20,7°	+1,99	+2,17	+103%	+126%	—	—	+
		16,494	20,8°	+1,92	+2,09	+102%	+126%	—	—	

Tabelle III zeigt nun für eine ganze Reihe von Naphthalinderivaten die Zuverlässigkeit der in Chinolinlösungen ermittelten optischen Daten und stützt somit die Verwendung von Chinolin als Lösungsmittel bei der

Digitized by Google

spektrochemischen Erforschung analog gebauter hochschmelzender Naphthalinderivate, wie dies in der folgenden Arbeit geschieht.

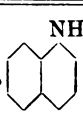
Für alle untersuchten Fälle bestätigen die Resultate, wie auch schon in Tabelle I gezeigt wurde, die Unabhängigkeit der spektrochemischen Werte der gelösten Verbindung von der Konzentration der Lösung. Trotz weitgehender Konzentrationsunterschiede werden in keinem Fall die festgesetzten Fehlergrenzen von den Differenzen der bei verschiedenen Konzentrationen ermittelten spektrochemischen Werte überschritten. Ein Vergleich der „wahren" $E\Sigma_D^{20}$-Werte mit den „Lösungswerten" von $E\Sigma_D^{20}$ weist nur den Naphtholen, primären und sekundären Aminen eine Ausnahmestellung zu. Bei allen anderen untersuchten Verbindungstypen erfüllen die Lösungen in Chinolin in guter Annäherung die Mischungsregel.

Während die Lösungswerte von $E\Sigma_D^{20}$ beim α-Naphthylamin (Nr. 14) vom wahren Wert um $+0{,}5$ Einheiten differieren, sinkt diese Differenz bei Einführung einer Alkylgruppe in die Aminogruppe beim Äthylamidonaphthalin (Nr. 17 und 18) auf $+0{,}3$ und liegt beim Diäthylaminonaphthalin (21 und 22), wie auch nach der Acetylierung des Äthylamidonaphthalins (19 und 20), innerhalb der Fehlergrenze. Einen analogen Verlauf zeigen auch die Werte der Dispersionsüberschüsse bei diesen Verbindungen. Auf Grund vorliegender Beobachtungen besteht die Möglichkeit für β-Naphthylamin, die wahren optischen Werte aus den Lösungswerten durch Anbringung einer Korrektur von $-0{,}5$ Einheiten für die $E\Sigma$-Werte der Refraktion und -20 Proz. für den Dispersionsüberschuß $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ angenähert zu berechnen. Im Gegensatz hierzu zeigen die beiden untersuchten Diaminonaphthaline (15 und 16) durch die Verschiedenheit der Differenzen ihrer Lösungswerte für $E\Sigma_D^{20}$ gegen die wahren Werte die Unzuverlässigkeit ihrer spektrochemischen Untersuchung in Chinolin. Kann

Digitized by Google

man zur Erklärung der Abweichungen von der Mischungsregel bei Lösungen von α-Naphthol in Chinolin auf den entgegengesetzten chemischen Charakter der beiden Komponenten hinweisen, so sind für einen einigermaßen wahrscheinlichen Erklärungsversuch der an den Lösungen der Naphthylamine in Chinolin beobachteten Abweichungen keine sicheren Anhaltspunkte vorhanden. Wie aus Tabelle IV ersichtlich ist, zeigen auch die in anderen Lösungsmitteln beobachteten optischen Werte des *α-Naphthylamins* beträchtliche Abweichungen vom wahren Wert.

Tabelle IV: *α-Naphthylamin in verschiedenen Lösungsmitteln.*

Nr.	% 	Lösungsmittel	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α	$d_4^{t°}$	$n_D^{t°}$	$E\Sigma$
1	*100,00*	*0,000*	*51,2°*	*+2,32*	*+2,49*	*+ 99%*	—	*1,131*	*1,684*	} +
	100,00	*0,000*	*54,1°*	*+2,38*	*+2,55*	*+100%*	—	*1,131*	*1,685*	
2	9,494	Chinolin	20,4°	+2,66	+2,85	+117%	+150%	—	—	} +
	9,954	„	19,6°	+2,69	+2,89	+118%	+145%	—	—	
	17,358	„	20,4°	+2,65	+2,87	+120%	+148%	—	—	
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	1,093	1,627	
3	9,936	Acetophenon	20,7°	+2,75	+3,01	+117%	—	—	—	+3,
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	1,026	1,533	
4	8,943	Nitrobenzol	20,8°	+2,57	+2,84	—	—	—	—	+2.8
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	1,203	1,553	
5	10,572	Tetralin	20,7°	+2,50	+2,67	+103%	+125%	—	—	+2.7
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	0,973	1,546	
6	10,880	Anilin	21,1°	+2,47	+2,66	+104%	+121%	—	—	+2.7
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	1,264	1,586	
7	10,926	o-Toluidin	20,7°	+2,42	+2,64	+106%	+126%	—	—	+2.6
	0,000	100% „	—	—	—	—	—	0,998	1,573	

[1]) Die Lösung war stark orange gefärbt. Der Grund hierfür wird wohl die Bildung einer Additionsverbindung der beiden Komponenten sein, wie solche von Sudborough und Beard zwischen Trinitrobenzol und Arylaminen beobachtet sind. [Journ. chem. Soc. 97, 773 (1910)].

Digitized by Google

Wenn auch die in Anilin und o-Toluidin ermittelten Werte die zulässige Fehlergrenze streifen, so macht doch die leichte Veränderung dieser beiden Lösungsmittel (Gelbfärbung durch Oxydation) ihre stete Verwendung unbequem. Weitere Versuche, ein für die spektrochemische Untersuchung primärer und sekundärer Amine der Naphthalinreihe geeignetes Lösungsmittel zu finden, wurden, da sie vorläufig kein besonderes Interesse boten, nicht ausgeführt.

Die im Anschluß hieran ausgeführte Untersuchung des stabilen *2-Acetylindazols* zeigt, daß auch für heterocyclische Verbindungen mit tertiärem und acetyliertem Stickstoff Chinolin als angenähert ideales Lösungsmittel für deren spektrochemische Erforschung in Betracht kommt.

		t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α
stab.	*100,00%* —	*16,6°*	*+0,75*	*+0,80*	*+20%*	*+22%* [1])
	10,013% i. Chinolin	20,0°	+0,85	+0,92	+25%	—

	d_4^{20}	n_D^{20}
stab. 2-Acetylindazol:	1,185	1,587
Chinolin:	1,094	1,628

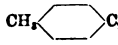
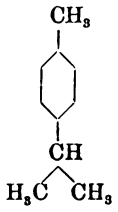
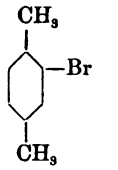
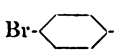
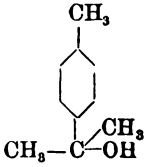
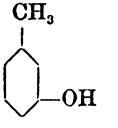
Das Verhalten der Lösungen einiger einfacher Benzolderivate in Chinolin zeigt Tabelle V.

Wie ein Blick auf die Tabelle V zeigt, wird sich eine optische Untersuchung fester Benzolderivate, soweit nur kleine Exaltationen zu erwarten sind, in Chinolinlösung im allgemeinen nicht empfehlen, da die Abweichungen, selbst innerhalb der Fehlergrenze, die Werte dieser kleinen Exaltationen zu stark entstellen. Liegen im übrigen die Verhältnisse ganz ähnlich wie bei den Naphthalinderivaten, so beobachtet man bei den untersuchten Benzolkohlenwasserstoffen (Nr. 1 und 2) bei Verwendung von Chinolin als Lösungsmittel beträchtlich

[1]) Bestimmung im unterkühlten Zustande nach privater Mitteilung von Herrn v. Auwers.

Digitized by Google

Tabelle V: *Einfache Benzolderivate, rein und in Chinolin gelöst.*

Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma$
1		*100,00*	*14,6°*	*+0,45*	+0,43	*+14%*	*+14%*	*0,862*	*1,497*	+0.
		18,346	14,4°	+0,67	+0,69	+21%	+24%	—	—	+0.
		53,375	9,6°	+0,55	+0,55	+18%	+18%	—	—	+0.
2		*100,00*	*16,1°*	*+0,37*	*+0,37*	*+13%*	*+14%*	*0,857*	*1,491*	+0.
		16,046	13,2°	+0,64	+0,67	+22%	+20%	—	—	}
		18,486	15,1°	+0,72	+0,72	+20%	+24%	—	—	} +
		52,013	12,9°	+0,52	+0,52	+16%	+17%	—	—	+0.
3		*100,00*	*18,5°*	*+0,16*	*+0,16*	*+14%*	*+16%*	*1,356*	*1,551*	+0,
		16,715	15,2°	+0,24	+0,26	+10%	+20%	—	—	+0,
4		*100,00*	*18,7°*	*+0,06*	*+0,06*	*+13%*	*+14%*	*1,954*	*1,608*	+0,
		29,635	14,8°	+0,06	+0,06	+18%	+15%	—	—	}
		52,574	9,4°	+0,09	+0,09	+12%	+14%	—	—	} +
5		*100,00*	*13,5°*	*+0,15*	*+0,15*	*+16%*	*+16%*	*0,979*	*1,519*	+0,
		19,223	13,7°	+0,18	+0,21	+22%	+20%	—	—	+0,
6		*100,00*	*20,4°*	*+0,39*	*+0,40*	*+17%*	*+19%*	*1,034*	*1,542*	+0,
		11,416	20,4°	+0,55	+0,58	+10%	—	—	—	}
		11,833	19,0°	+0,46	+0,51	+17%	—	—	—	} +0,

[1]) Auwers, diese Annalen 422, 168 (1921).
[2]) Auwers, a. a. O.

Digitized by Google

Tabelle V (Fortsetzung).

Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_a	$E\Sigma_\gamma$-Σ_a	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
COOH	*100,00*	*131,9°*	*+0,94* [1]	—	—	—	—	—	*+0,5* [2]
	10,202	24,6°	+0,18	+0,20	+27%	+25%	—	—	+0,2
	13,418	21,6°	+0,16	+0,16	+32%	+28%	—	—	
	40,079	19,1°	+0,24	+0,27	+25%	+29%	—	—	+0,3
	45,882	21,5°	+0,29	+0,30	+25%	—	—	—	
C_2H_5 COOH	*100,00*	*99,6°*	*+0,83*	*+0,86*	*+35%*	*+36%*	—	—	*+0,6*
	100,00	*100,0°*	*+0,84*	*+0,87*	*+35%*	*+34%*	—	—	
	10,659	19,8°	+0,38	+0,38	+26%	+28%	—	—	+0,4
	11,817	19,1°	+0,30	+0,30	+27%	+29%	—	—	
	46,712	18,9°	+0,35	+0,37	+27%	+27%	—	—	
OCH_3	*100,00*	*21,0°*	*+0,32*	*+0,31*	*+18%*	*+20%*	*0,994*	*1,517*	*+0,3* [3]
	15,191	15,0°	+0,53	+0,55	+23%	+29%	—	—	+0,5
	19,642	8,0°	+0,43	+0,47	+29%	+24%	—	—	
$COOC_2H_5$	*100,00*	—	*+0,43*	*+0,49*	*+26%*	*+26%*	*1,047*	*1,506*	*+0,5* [4]
	14,974	8,4°	+0,57	+0,59	+31%	+32%	—	—	+0,6
CHO	*100,00*	—	*+0,99*	*+1,02*	*+45%*	*+49%*	—	—	*+1,0* [5]
	17,090	14,8°	+1,03	+1,08	+46%	+50%	—	—	+1,1
$CO\text{-}CH_3$	*100,00*	*17,2°*	*+0,63*	*+0,66*	*+31%*	*+34%*	*1,028*	*1,535*	*+0,7*
	22,068	14,8°	+0,67	+0,71	+33%	+32%	—	—	+0,7

[1]) Eijkmansche Bestimmung, umgerechnet von Auwers und Eisenlohr, Journ. prakt. Chem. 84, 22 (1911) und 82, 158 1910).

[2]) Die für die Benzoesäure in dieser Spalte angeführten Werte sind aus Vergleichsgründen alle als $E\Sigma_a^{20}$ angegeben.

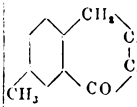
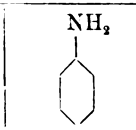
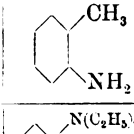
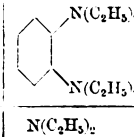
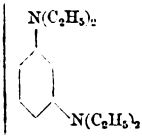
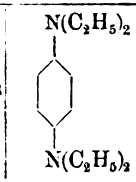
[3]) Auwers, a. a. O. S. 181.

[4]) Auwers, a. a. O. S. 173.

[5]) Auwers, a. a. O. S. 188.

Digitized by Google

Tabelle V (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α	d_4^{20}	n_D^{20}	E
13		*100,00*	*35,0°*	*+0,92*	*+0,96*	*+42%*	*+44%*	*1,072*	*1,564*	*+0*
		33,830	17,0°	+0,89	+0,90	+44%	+47%	—	—	+(
14		*100,00*	*20,7°*	*+0,87*	*+0,91*	*+35%*	*+41%*	*1,022*	*1,586*	*+(
		9,709	20,9°	+1,18	+1,26	+50%	+57%	—	—	} +
		16,679	20,8°	+1,14	+1,21	+44%	+54%	—	—	
15		*100,00*	*20,7°*	*+0,88*	*+0,92*	*+35%*	*+41%*	*0,998*	*1,573*	*+(
		9,473	20,7°	+1,09	+1,14	+49%	+57%	—	—	+
16		*100,00*	*12,6°*	*+0,54*	*+0,58*	*+32%*	*+40%*	*0,921*	*1,518*	*+(
		19,935	10,6°	+0,66	+0,73	+44%	—	—	—	+(
17		*100,00*	*11,8°*	*+1,25*	*+1,34*	*+58%*	*+70%*	*0,945*	*1,550*	*+*
		13,739	10,8°	+1,38	+1,47	+70%	—	—	—	} +
		46,892	11,0°	+1,37	+1,46	+66%	—	—	—	
18		*100,00*	*99,3°*	*+1,37*	*+1,45*	*+63%*	—	—	—	*+1*
		14,310	10,4°	+1,24	+1,36	—	—	—	—	+1,

größere $E\Sigma$-Werte der Refraktion als an der reinen Verbindung. Ob ferner in diesen Fällen eine Abhängigkeit der Größe der Abweichung vom wahren Wert von der Konzentration der Lösung vorliegt, worauf die $E\Sigma$-Werte der konz. Lösungen der beiden Kohlenwasser-

[1]) Dieses Derivat des Tetrahydronaphthalins wurde hier eingefügt, da es sich spektrochemisch wie ein Benzolderivat verhält.

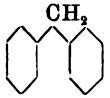
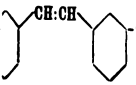
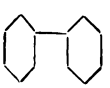
[2]) Die Lösung färbte sich sehr schnell durch Oxydation dunkel, sodaß H_β und H_γ nicht abgelesen werden konnten.

Digitized by Google

stoffe (1 und 2) hindeuten, kann natürlich sicher nur eine größere Reihe von Versuchen entscheiden. Die Untersuchungen am Brom-p-xylol (Nr. 3), m-Dibrombenzol (Nr. 4) und Dimethyl-p-tolylcarbinol (Nr. 5) zeigen Fälle, in denen auch bei ganz geringen Exaltationen Chinolin in bester Annäherung das ideale Lösungsmittel erreicht. Phenole und Carbonsäuren (6, 7 und 8), letztere konnten in der Naphthalinreihe wegen ihres hohen Schmelzpunkts nicht kritisch untersucht werden, wird man wohl schon wegen ihrer sauren Eigenschaften von der Untersuchung in Chinolin ausschließen. Von einer eingehenderen Untersuchung von Lösungen einfacher Benzolderivate in anderen Lösungsmitteln (z. B. Pyridin) wurde Abstand genommen, da sie für den Zweck vorliegender Arbeit unwesentlich war.

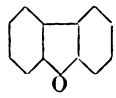
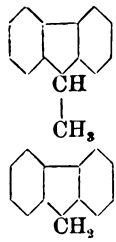
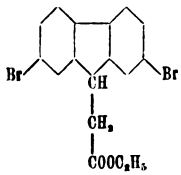
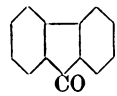
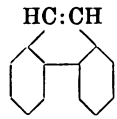
Die Möglichkeit der spektrochemischen Untersuchung von Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung in Chinolinlösungen zeigt Tabelle VI. Die wahren spektrochemischen Werte wurden, außer im Falle des Dibromfluorenessigesters, der Arbeit von Auwers und A. Frühling entnommen.

Tabelle VI: *Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung, rein und in Chinolin gelöst.*

Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
	*100,00*	*20°*	*+0,21*	*+0,20*	*+ 12%*	*+ 14%*	*1,006*	*1,577*	*+0,2*
	17,968	15,6°	+0,18	+0,17	+ 15%	+ 17%	—	—	+0,2
	*100,00*	*60,5°*	*+3,14*	*+3,39*	*+136%*	—	*1,026*	*1,655*	*+3,2*
	13,297	14,7°	+3,06	+3,34	+143%	—	—	—	+3,3
	*100,00*	*77,1°*	*+1,24*	*+1,30*	*+ 41%*	*+ 46%*	*1,041*	*1,614*	*+1,0*
	17,311	13,1°	+0,97	+1,04	+ 46%	+ 48%	—	—	+1,0

Digitized by Google

Tabelle VI (Fortsetzung).

Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - E\Sigma_\alpha$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma$
4		*100,00*	*99,3°*	*+1,99*	*+2,10*	+ 77%	+ 77%	—	—	*+1*
		12,824	13,6°	+1,65	+1,77	+ 67%	+ 75%	—	—	+1
5		*100,00*	*66,2°*	*+1,79*	*+1,89*	+ 63%	—	*1,070*	*1,631*	*+1*
		9,171	16,8°	+1,57	+1,71	+ 64%	+ 66%	—	—	+1
6		*100,00*	*99,8°*	*+1,41*	*+1,49*	+ 78%	+ 82%	—	—	*+1*
		16,726	13,3°	+1,10	+1,18	+ 73%	+ 78%	—	—	+1
7		*100,00*	*99,4°*	+2,27	+2,42	—	—	—	—	+2
		10,846	16,9°	+2,03	+2,21	+ 93%	—	—	—	+2
8		*100,00*	*130°*	*+3,13*	*+3,27*	—	—	—	—	+2
		10,653	15,7°	+2,46	+2,66	+ 90%	+100%	—	—	+2,
		25,995	15,7°	+2,47	+2,63	+ 87%	+ 96%			

[1]) Die an geschmolzenem Phenanthren bei 130° ermittelten Werte gelten nur in roher Annäherung, da das große Pulfrichsche Refraktometer bei der angewandten Temperatur von etwa 130° keine genauen Werte für die Brechungsindices mehr liefert und die Konstante des für die Dichtebestimmung benutzten Pyknometers durch Extrapolieren von 100° auf 130° berechnet war.

Aus den von v. Steiger [Ber. d. d. chem. Ges. 55, 1973 (1922)] an Phenanthrenlösungen in Naphthalin ermittelten Werten berechnet sich für Phenanthren $E\Sigma_D^{20} = + 2{,}9$.

Digitized by Google

Bemerkenswert ist, daß die bei der Untersuchung der in Chinolin gelösten Benzolkohlenwasserstoffe beobachtete Differenz der wahren $E\Sigma$-Werte der Refraktion und der Lösungswerte beim Diphenylmethan (1) nicht mehr auftritt.

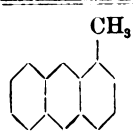
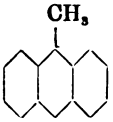
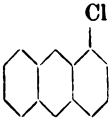
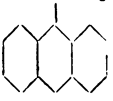
Besonders wichtig war die Möglichkeit einer zuverlässigen spektrochemischen Untersuchung in Lösungen für die Anthracenderivate, deren spektrochemisches Verhalten nach dem von Auwers[1]) in so überzeugender Weise erbrachten spektrochemischen Beweis der orthochinoiden Konstitution des Anthracens bevorzugtes Interesse besaß. Die Löslichkeitsverhältnisse der Anthracenderivate gestatten nur in wenigen Fällen die Herstellung genügend konzentrierter Lösungen für die spektrochemische Untersuchung bei Zimmertemperatur, wohl aber läßt sich bei Temperaturen von etwa 100° die erforderliche Konzentration von etwa 10 Proz. gelöster Substanz in Chinolin oft erreichen. Ein Versuch mit einer Lösung von α-Chloranthracen in Chinolin zeigte die Möglichkeit hinreichend genauer Messungen an Lösungen bei etwa 100°. Die gute Annäherung der Werte zweier unabhängiger Bestimmungen an Lösungen derselben Substanz bei etwa 100° zeigt das in der folgenden Tabelle VII angeführte Beispiel des *β-Chloranthracens* (Nr. 4).

Auf die Angabe von $d_4^{\frac{2}{3}0}$ und $n_D^{\frac{2}{3}0}$ wurde bei den Anthracenderivaten verzichtet, da alle Bestimmungen an der flüssigen Phase der reinen Substanzen bei etwa 100° durchgeführt wurden. Die Tabelle zeigt bei den verschiedenen Anthracenderivaten gute Übereinstimmung der bei Zimmertemperatur bestimmten Lösungswerte mit den bei etwa 100° bestimmten wahren Werten. Bei der spektrochemischen Erforschung der Anthracenderivate muß man also die Lösungswerte für $E\Sigma_D^{\frac{2}{3}0}$ mit den wahren Werten für $E\Sigma_D^{100}$ vergleichen. Lösungswerte für $E\Sigma_D^{100}$ wurden durch Anbringung der Korrektur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 941 (1920).

Digitized by Google

Tabelle VII: *Anthracenderivate, rein und in Chinolin gelöst.*

Nr.	Substanz	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_a	$E\Sigma_\gamma$-Σ_a	$E\Sigma_D^{3^0}$	$E\Sigma$
1		*100,00*	*99,4°*	*+3,74*	*+4,03*	*+165%*	—	+3,7	+
		9,213	15,3°	+3,80	+4,08	+171%	+222%	+4,1	—
		16,901	14,4°	+3,74	+4,04	+172%	+223%	} +4,1	—
		17,059	15,1°	+3,72	+4,06	+175%	+222%		
2		*100,00*	*99,4°*	*+3,72*	*+4,03*	*+180%*	—	+3,7	+
		9,851	14,7°	+3,71	+4,06	+191%	+259%	} +4.0	—
		10,518	16,7°	+3,58	+3,94	+191%	+257%		
3		*100,00*	*99,5°*	*+3,49*	*+3,76*	*+166%*	—	+3,5	+
		13,790	18,8°	+3,44	+3,74	+172%	+225%	} +3,7	—
		19,448	16,7°	+3,43	+3,72	+173%	+225%		
		11,891	99,7°	+3,82	+4,12	+180%	—	+3,8	—
4		9,258	99,6°	+3,92	+4,23	+170%	—	} +3,9	—
		10,346	99,7°	+3,88	+4,17	+169%	—		
5		*100,00*	*99,3°*	*+3,77*	*+4,09*	*+194%*	—	+3,8	+
		10,801	17,2°	+3,62	+3,95	+196%	—	} +3,9	—
		17,879	17,2°	+3,60	+3,93	+197%	—		

von — 0,3 Einheiten auf den Lösungswert $E\Sigma_D^{3^0}$ angenähert umgerechnet, der dann dem wahren Wert für $E\Sigma_D^{100}$ entspricht, wie aus den Untersuchungen am α-Chloranthracen (Nr. 3) hervorgeht.

Zusammenfassend möchte ich am Schluß dieser kritischen Untersuchungen als deren Ergebnis für die spektrochemische Untersuchung gelöster organischer Verbindungen nochmals folgendes feststellen:

I. Die an Lösungen fester Körper ermittelten spektrochemischen Werte der gelösten Verbindungen dürfen in keinem Fall ohne weiteres zu Schlüssen auf die Konstitution herangezogen werden.

II. Allgemeingültige Regeln für die Wahl des optisch

Digitized by Google

geeignetsten Lösungsmittels bei solchen Untersuchungen können nicht aufgestellt werden. Man ist in jedem Fall durch Anstellung kritischer Versuche auf die Ermittlung eines angenähert idealen Lösungsmittels angewiesen.

III. Unter Ausschaltung aller Verbindungen, bei denen der Lösungsvorgang durch die Möglichkeit einer Dissoziation, Umlagerung, Salzbildung, Hydratisation und anderen sekundären Vorgängen kompliziert werden kann, besteht die Möglichkeit, auch an Lösungen ermittelte spektrochemische Werte fester organischer Verbindungen für Schlüsse auf die Konstitution heranzuziehen. Eine strenge Überwachung dieser Lösungswerte durch kritische Versuche an analog gebauten Verbindungen, die der direkten spektrochemischen Untersuchung im Schmelzfluß zugänglich sind, ist jedoch unbedingt erforderlich.

IV. Wegen des mit der Verdünnung stark anwachsenden Einflusses der Beobachtungsfehler empfiehlt es sich, Untersuchungen an Lösungen von einem Gehalt unter 10 Proz. gelöster Substanz nicht auszuführen. Bei Annahme dieser Mindestkonzentration läßt sich eine Fehlergrenze von 0,2 Einheiten der $E\Sigma$-Werte der Refraktion und etwa 10 Proz. der Dispersionsüberschüsse einhalten. Besondere Vorsicht ist bei Berücksichtigung von Lösungswerten bei Verbindungen mit nur kleinen Exaltationen nötig.

I. Naphthalinderivate.[1])

a) *Lösungsmittel.*

Die angewandten Lösungsmittel sind durch ihren Brechungsindex und ihre Dichte genügend charakterisiert.

Für die Untersuchungen in *Chinolin* wurden synthetische Präparate nach **Skraup** benutzt, die nach dem Trocknen über Ätzkali unter 15″ von 112—114° übergingen. Gelbliche Präparate wurden vorher unter Zusatz von etwas Zinkstaub unter gewöhnlichem Druck

[1]) Auf Wunsch der Schriftleitung ist von einer Angabe über Herstellung und Reinigung der untersuchten Präparate Abstand genommen, nur in besonderen Fällen werden hierüber kurze Mitteilungen gemacht.

Digitized by Google

destilliert. Nach der Vakuumdestillation erhielt man dann ein völlig farbloses Präparat. Später wurde auch das Kahlbaumsche Präparat „Chinolin D. Ap. V." verwandt, nachdem es zuvor über Ätznatron getrocknet und im Vakuum destilliert war. „Chinolin aus Teeröl" ist für vorliegende Zwecke nicht brauchbar.

b) *Spektrochemisch untersuchte Verbindungen.*[1])

Naphthalin, β-Chlornaphthalin, 1,4-Dichlornaphthalin, β-Naphthoesäureäthylester und *β-Naphtholäthyläther* waren schon von Auwers und A. Frühling[2]) hergestellt und gereinigt worden.

Die von Herrn Dr. Fleischer zur Verfügung gestellten reinen Präparate besaßen im Vakuum folgende Siedepunkte:

1-Methyl-2-äthylnaphthalin . . .	Siedep.	137,5—140°	bei 12".
1-Methyl-4-äthylnaphthalin . . .	„	138—140°	„ 12".
1,4-Diäthylnaphthalin	„	150—152,5°	„ 12".
1-Methyl-2-acetylnaphthalin . . .	„	175,5—177°	„ 12".
1-Äthyl-4-acetylnaphthalin . . .	„	186—187,5°	„ 11".
2-Methyl-(5)8-acetylnaphthalin . .	„	171—172°	„ 13".
1-Methyl-4-äthyl-2-acetylnaphthalin:	„	190—194°	„ 13".

α-Jodnaphthalin: Siedep. 161—162° bei 15". *β-Jodnaphthalin*[3]) Schmelzp. 54,5°.

Dichlornaphthaline: 1,5-Derivat, Schmelzp. 106,5°. 1,7-Derivat, Schmelzp. 64°. 1,8-Derivat, Schmelzp. 88,5° [Alterberg[4]) 83°]. 2,7-Derivat, Schmelzp. 114°.

Naphthole: α-Naphthol, Schmelzp. 94°. β-Naphthol, Schmelzpunkt 122°.

Dioxynaphthalindiamyläther: Die reinen Dioxynaphthaline werden mit der in überschüssigem Amylalkohol gelösten theoretischen Menge Natrium versetzt und nach Zusatz von etwas mehr als 2 Molgewicht i-Amylbromid, im Rohr eingeschlossen, etwa 8 Stunden auf 130° erhitzt. Nach dem Abblasen des Amylalkohols mit Wasserdampf wird mit Äther aufgenommen und mehrfach mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen und Verjagen

---

[1]) Für gefällige Überlassung einiger Präparate bin ich den Herren DrDr. Fleischer, Jülicher, Kolligs, Sieglitz und Ziegler, den Höchster Farbwerken, der Badischen Anilin- und Sodafabrik, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. und der Gesellschaft für Teerverwertung zu Duisburg-Meiderich zu bestem Dank verpflichtet.

[2]) A. a. O.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 2829 (1910).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1732 (1876).

Digitized by Google

des Äthers wird das Reaktionsprodukt durch Rektifikation im Vakuum bzw. durch Umkrystallisieren gereinigt.

1,4-Derivat: Zähes, rotbraunes Öl, das selbst nach dreimaliger Vakuumdestillation über Natrium seine starke Färbung nicht verlor. Die Farbe hellt sich in der Wärme etwas auf. Siedep. (9 mm) 224° bis 228°.

1,5-Derivat: Aus eisgekühltem Petroläther farblose, fettglänzende Blättchen vom Schmelzp. 96°.

1,4-Derivat 0,1126 g: 0,3306 g CO_2, 0,0977 g H_2O. 1,5-Derivat 0,0795 g: 0,2333 g CO_2, 0,0680 g H_2O. 1,5-Derivat 0,0663 g: 0,1938 g CO_2, 0,0561 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_2$	Ber. C 79,9			H 9,4		
	Gef. „ 80,1	80,0	79,7	„ 9,7	9,6	9,5

Naphthaldehyde: α-Naphthaldehyd[1]), Siedep. 158,6—159° bei 15″. *β-Naphthaldehyd*[2]), Schmelzp. 60,5°. 4-Methyl-α-naphthaldehyd[3]), Schmelzp. 33,5—34°.

Methyl-α-naphthyl-keton: Über das Semicarbazon gereinigt. Siedep. 170—170,5° bei 20″. Das Semicarbazon krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättchen, die bei schnellem Erhitzen bei 222° schmelzen [M. Scholz[4]) 205°].

Naphthylamine: α-Derivat, Schmelzp. 50°. *β*-Derivat, Schmelzpunkt 112°.

Naphthylen-diamine: 1,4-Derivat, hellgelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 120°. 1,5-Derivat, Schmelzp. 190°. 1,6-Derivat, Schmelzp. 85° bis 86° [Friedländer[5]) Schmelzp. 77,5°]. 1,8-Derivat, Schmelzp. 66,5°. 2,3-Derivat, Schmelzp. 193—194°. 2,7-Derivat, Schmelzp. 166° [160° bis 161° Morgan und Michleweith[6])].

Äthylamidonaphthaline: α-Derivat, Siedep. 175—176° bei 15″. *β*-Derivat aus reinem salzsauren Salz Siedep. 179—180° bei 14″, durch Verseifung der reinen Acetylverbindung Siedep. 181—183° bei 15″.

Acetyläthylamidonaphthaline: α-Derivat, Schmelzp. 68°. *β*-Derivat, Schmelzp. 49—50°.

Diäthylamidonaphthaline: Die nach den Angaben von Friedländer[7]) dargestellten Präparate kochte man zur Reinigung mit

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 739 (1921).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1857 (1922).
[3]) Ber. d. d. Ges. **55**, 3410 (1922).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1864 (1910).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 2080 (1892).
[6]) Journ. chem. Soc. **97**, 2558 (1910).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3130 (1888).

Digitized by Google

der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid 3 Stunden unter Rückfluß. Aus den im Vakuum rektifizierten Produkten entfernte man die letzten Spuren Essigsäureanhydrid durch Kochen mit Methylalkohol. Zuletzt wurden die reinen Produkte über Zinkstaub im Vakuum destilliert. α-Derivat, Siedep. 160—160,6° bei 18″. β-Derivat, Siedep. 191—192° bei 19″.

Tetraäthyldiaminonaphthaline: Diese in der Literatur nicht beschriebenen Verbindungen wurden in analoger Weise wie die Diäthylaminonaphthaline aus den reinen Diaminonaphthalinen dargestellt und gereinigt. Nach der Rektifikation im Vakuum über Zinkstaub erstarrten die als zähe Öle übergegangenen Verbindungen in der Regel und wurden dann durch Umkrystallisieren auf konstanten Schmelzpunkt gebracht.

1,4-Derivat, farblose Blättchen aus Methylalkohol vom Schmelzp. 47—48°. *1,5-Derivat*, farblose glitzernde Nädelchen aus Methylalkohol vom Schmelzp. 41°. *1,8-Derivat*, farblose derbe Krystalle aus Methylalkohol vom Schmelzp. 31—32°. *2,3-Derivat*, farblose Blättchen aus Alkohol. Schmelzp. 75—76°. *2,6-Derivat* aus Methylalkohol schwach gelblich-grüne Nadeln vom Schmelzpunkt 69—70°. *2,7-Derivat*, dickflüssiges Öl, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Siedep. 234 bis 236° bei 13″.

I. 0,1649 g 1,4-Derivat: 15,0 ccm N bei 15° und 739 mm.
II. 0,2262 g 1,5-Derivat: 20,3 ccm N bei 13° und 737 mm.
III. 0,1724 g 1,8-Derivat: 15,4 ccm N bei 16° und 742 mm.
IV. 0,2229 g 2,3-Derivat: 20,15 ccm N bei 17° und 742 mm.
V. 0,0598 g 2,6-Derivat: 5,5 ccm N bei 13° und 736 mm.
VI. 0,1725 g 2,7-Derivat: 16,0 ccm N bei 18° und 739 mm.

$C_{18}H_{26}N_2$ Ber. N 10,4
Gef. „ I 10,5 II 10,4 III 10,3 IV 10,4 V 10,6 VI 10,6

Beobachtungsmaterial.

Die untersuchten Lösungen wurden durch genaues Einwiegen von Substanz und Lösungsmittel in kleine Erlenmeyerkölbchen von 5—8 ccm Inhalt mit gut ein-

Digitized by Google

geschliffenen Stopfen hergestellt. Schon die ersten Beobachtungen an Lösungen in Chinolin zeigten, daß die festgesetzten Fehlergrenzen nur dann mit Sicherheit innegehalten werden können, wenn bei jeder Messung an Lösungen auch die spektrochemischen Konstanten des Lösungsmittels neu bestimmt werden. Dieser Umstand ist durch die Empfindlichkeit der Mischungsformel gegen geringe Änderungen der spezifischen Refraktion des Lösungsmittels und durch die hygroskopische Eigenschaft des Chinolins bedingt. So berechnet sich z. B. für β-Naphthoesäureäthylester (Tab. IX, Nr. 42, S. 206) aus seiner 10,530 prozentigen Lösung in Chinolin $E\Sigma_D = 1{,}92$. In diesem Fall war für das Lösungsmittel $M_D = 41{,}80$ ermittelt worden. Führt man aber die Rechnung mit $M_D = 41{,}86$ durch, so erhält man für den β-Naphthoesäureäthylester $E\Sigma_D = 1{,}52$. Kleine Änderungen in den Konstanten des Lösungsmittels verursachen also recht beträchtliche Fehler. Größte Sorgfalt und Genauigkeit bei Ausführung aller Messungen sind bei spektrochemischen Untersuchungen an Lösungen Grundbedingung. Bei allen refraktometrischen Messungen wurde durch mehrfache Einstellung derselben Linie die Konstanz der Temperatur während der Ablesungen genau kontrolliert. Hierbei ließ sich bei Zimmertemperatur eine Genauigkeit der Ablesung von 0,2′ der Trommeleinteilung des Pulfrichschen Refraktometers (Neukonstruktion) innehalten, bei etwa 100° eine solche von 0,3—0,4′. Die lichtschwache Hγ-Linie wurde bei Untersuchungen an Lösungen nur dann berücksichtigt, wenn sie mit Sicherheit abzulesen war.

Bei den vielen refraktometrischen Messungen bei 100° bewährte sich für das Aufkitten des Prismentroges am besten das schon von Eijkman verwandte und für solche Zwecke besonders empfohlene Handelspräparat „Syndetikon“, während bei Verwendung der üblichen Hausenblase die Substanzen durch Erweichen und Lösen, derselben oft verunreinigt wurden.

Digitized by Google

Tabelle VIII: *Naphthalin*

Bruttoformel: $C_{10}H_8$

Nr.	% Naphthalin	Lösungsmittel	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n_γ^t
1	*100*	—	*99,6*	*0,9645*	*1,57472*	*1,58218*	*1,60328*	*1,62*
2	14,728	Aceton	15,7°	0,8281	—	1,39380	—	-
3	26,826	„	15,7°	0,8546	—	1,42257	—	-
4	0,000	100% „	15,8°	0,7983	—	1,36126	—	-
5	11,013	Anisol	16,6°	1,0018	1,52604	1,53103	1,54493	1,55
6	19,089	„	16,8°	1,0043	1,53423	1,53951	1,55419	1,56
7	0,000	100% „	16,5°	0,9989	1,51482	1,51950	1,53235	1,54
8	12,678	Cyclohexanon	17,8°	0,9590	—	1,47227	—	-
9	22,190	„	17,6°	0,9668	—	1,48788	—	-
10	0,000	100% „	17,9°	0,9488	—	1,45171	—	-
11	9,413	Pyridin	16,9°	0,9887	1,51732	1,52209	1,53525	1,54
12	29,426	„	17,0°	0,9976	1,53931	1,54462	1,55986	1,57
13	0,000	100% „	16,8°	0,9842	1,50711	1,51137	1,52368	1,53
14	17,568	Benzoesäureamylester	15,5°	0,9996	—	1,51788	—	-
15	18,873	„	15,6°	1,0000	—	1,51953	—	-
16	0,000	100% „	15,3°	0,9930	—	1,49601	—	-
17	9,556	m-Kresol	18,0°	1,0351	1,54498	1,55019	1,56445	1,57
18	13,000	„	18,0°	1,0349	1,54747	1,55278	1,56735	1,57
19	0,000	100% „	18,0°	1,0363	1,53756	1,54246	1,55590	1,56
20	13,423	Acetophenon	14,9°	1,0311	1,54309	1,54866	1,56419	1,57
21	14,198	„	14,9°	1,0311	1,54372	1,54941	1,56509	1,57
22	0,000	100% „	14,9°	1,0308	1,53136	1,53660	1,55115	1,56
23	14,438	Chinolin	16,8°	1,0862	1,62034	1,62863	1,65139	-
24	16,104	„	16,9°	1,0851	1,62010	1,62847	1,65117	-
25	0,000	100% „	16,8°	1,0963	1,62057	1,62880	1,65165	-
26	11,274	Phthalsäurediäthylester	17,5°	1,1136	1,51482	1,51903	1,53141	1,54
27	20,912	„	17,5°	1,1043	1,52666	1,53154	1,54494	1,55
28	0,000	100% „	16,8°	1,1250	1,50097	1,50486	1,51571	1,52
29	10,171	Diäthylanilin	12,9°	0,9502	1,54823	1,55423	1,57121	1,58
30	20,922	„	13,2°	0,9603	1,55654	1,56287	1,58052	-
31	0,000	100% „	12,3°	0,9407	1,54042	1,54619	1,56253	1,57
32	9,998	Anilin	17,2°	1,0239	1,58431	1,59116	1,60987	-
33	20,037	„	17,8°	1,0234	—	1,59418	—	-
34	0,000	100% „	16,5°	1,0248	1,58194	1,58857	1,60681	-
35	8,875	Nitrobenzol	14,6°	1,1901	1,55511	1,56205	1,58103	-
36	20,327	„	14,6°	1,1671	1,56340	1,57040	1,59005	-
37	0,000	100% „	13,5°	1,2099	1,54913	1,55595	1,57464	-
38	9,629	Äthylenbromid	17,4°	1,9540	—	1,55250	—	-
39	14,407	„	17,4°	1,8655	—	1,55897	—	-
40	0,000	100% „	17,4°	2,1639	—	1,53832	—	-

Digitized by Google

rschiedenen Lösungsmitteln.

ol.-Gew.: 128,06.

M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
er.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
,30	*43,86*	*41,64*	*44,32*	*1,12*	*1,76*	*1,80*	*2,94*	*+2,56*	*+2,68*	*+0,64*	*+1,14*
—	—	41,64	45,44	—	—	—	—	—	+3,80	—	—
—	—	41,64	45,24	—	—	—	—	—	+3,60	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	44,01	41,64	44,46	1,12	1,76	1,80	2,94	+2,71	+2,82	+0,64	+1,14
,30	43,90	41,64	44,35	1,12	1,77	1,80	2,94	+2,60	+2,71	+0,65	+1,14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	41,64	44,44	—	—	—	—	—	+2,80	—	—
—	—	41,64	44,33	—	—	—	—	—	+2,69	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,80	41,64	44,36	1,12	1,81	1,80	3,06	+2,50	+2,72	+0,69	+1,26
,30	43,78	41,64	44,30	1,12	1,82	1,80	3,06	+2,48	+2,66	+0,70	+1,26
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	41,64	44,15	—	—	—	—	—	+2,51	—	—
—	—	41,64	44,18	—	—	—	—	—	+2,54	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,73	41,64	44,21	1,12	1,74	1,80	2,92	+2,43	+2,57	+0,62	+1,12
,30	43,57	41,64	44,04	1,12	1,74	1,80	2,89	+2,27	+2,40	+0,62	+1,09
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,63	41,64	44,08	1,12	1,81	1,80	2,96	+2,33	+2,44	+0,69	+1,16
,30	43,62	41,64	44,08	1,12	1,78	1,80	2,94	+2,32	+2,44	+0,66	+1,14
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,62	41,64	44,10	1,12	1,73	—	—	+2,32	+2,46	+0,61	—
,30	43,53	41,64	44,03	1,12	1,74	—	—	+2,23	+2,39	+0,62	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,60	41,64	43,95	1,12	1,73	1,80	2,92	+2,30	+2,31	+0,61	+1,12
,30	43,55	41,64	44,04	1,12	1,78	1,80	3,05	+2,25	+2,40	+0,66	+1,25
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,51	41,64	43,98	1,12	1,77	1,80	2,94	+2,21	+2,34	+0,65	+1,14
,30	43,54	41,64	44,00	1,12	1,74	1,80	—	+2,24	+2,36	+0,62	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,48	41,64	43,96	1,12	1,79	1,80	—	+2,18	+2,32	+0,67	—
,30	—	41,64	44,00	1,12	—	1,80	—	—	+2,36	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	43,50	41,64	43,91	1,12	1,78	1,80	—	+2,20	+2,27	+0,66	—
,30	43,44	41,64	43,87	1,12	1,71	—	—	+2,14	+2,23	+0,59	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
,30	—	41,64	43,82	1,12	—	1,80	—	—	+2,18	—	—
—	—	41,64	43,81	—	—	—	—	—	+2,17	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Tabelle VIII a: *1,4-Dichlornaphtha*
Bruttoformel: $C_{10}H_6Cl_2$

Nr.	% 1,4-Dichlornaphthal.	Lösungsmittel	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	n_β^t	n
1	12,770	Benzoesäureamylester	18,3°	1,0248	1,50568	1,50988	1,52146	1,53
2	0,000	100% „	17,4°	0,9910	1,49114	1,49498	1,50530	1,51
3	14,297	Chinolin	15,0°	1,1276	1,62307	1,63161	1,65428	1,67
4	0,000	100% „	15,0°	1,0979	1,62091	1,62954	1,65214	1,67
5	13,994	Phthalsäurediäthylester	17,6°	1,1502	1,51663	1,52121	1,53332	1,54
6	0,000	100% „	17,7°	1,1245	1,50051	1,50444	1,51525	1,52
7	12,456	Diäthylanilin	16,7°	0,9747	1,54796	1,55404	1,57091	1,58
8	0,000	100% „	16,7°	0,9372	1,53804	1,54392	1,56006	1,57
9	12,072	Tetralin	20,2°	1,0062	1,55071	1,55558	1,56897	1,58
10	0,000	100% „	20,2°	0,9729	1,54181	1,54614	1,55869	1,56

Tabelle IX: *Naphthalinderiva*

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n
1	1-Methyl-2-äthylnaphthalin	100	$C_{13}H_{14}$	170,11	15,4°	1,0014	1,59422	1,60
2	„	64,421	„	170,11	15,7°	1,0338	1,60319	1,61
3	Chinolin	100	—	—	16,0°	1,0970	1,62016	1,63
4	1-Methyl-4-äthylnaphthalin	100	$C_{13}H_{14}$	170,11	13,1°	1,0086	1,59839	1,60
5	1,4-Diäthylnaphthalin	100	$C_{14}H_{16}$	184,13	13,1°	0,9983	1,59005	1,59
6	1-Methyl-2,4-diäthylnaphthalin	100	$C_{15}H_{18}$	198,14	13,3°	0,9870	1,58549	1,59
7	β-Chlornaphthalin	10,011	$C_{10}H_7Cl$	162,51	15,3°	1,1058	1,62108	1,62
8	Chinolin	100	—	—	15,3°	1,0977	1,62077	1,63
9	α-Jodnaphthalin	100	$C_{10}H_7J$	253,97	14,0°	1,7474	1,69547	1,70
10	β-Jodnaphthalin	100	$C_{10}H_7J$	253,97	99,4°	1,6319	1,65665	1,66
11	„	16,824	„	253,97	16,8°	1,1675	1,62851	1,63
12	Chinolin	100	—	—	17,2°	1,0959	1,61950	1,62
13	1,5-Dichlornaphthalin[1])	8,541	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	15,8°	1,1148	1,62171	1,62
14	„	9,835	„	196,96	15,6°	1,1175	1,62193	1,63
15	Chinolin	100	—	—	15,7°	1,0972	1,62052	1,62
16	1,7-Dichlornaphthalin	100	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	99,5°	1,2611	1,60165	1,60
17	„	9,195	„	196,96	15,8°	1,1153	1,62171	1,62
18	„	28,217	„	196,96	16,0°	1,1542	1,62424	1,63
19	Chinolin	100	—	—	16,1°	1,0968	1,62033	1,62

[1]) Schwer löslich, schon 13 prozentige Lösungen krystallisieren aus.

Digitized by Google

verschiedenen Lösungsmitteln.
L-Gew.: 196,96.

	M_α	M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
r.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
8	53,61	51,38	54,13	1,29	2,13	2,08	3,45	+2,63	+2,75	+0,84	+1,37
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	52,67	51,38	53,20	1,29	2,01	2,08	3,37	+1,69	+1,82	+0,72	+1,29
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	53,06	51,38	53,75	1,29	2,15	2,08	3,55	+2,08	+2,37	+0,86	+1,47
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	53,22	51,38	53,75	1,29	2,09	2,08	3,62	+2,24	+2,37	+0,80	+1,54
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	53,16	51,38	53,87	1,29	2,17	2,08	3,72	+2,18	+2,49	+0,88	+1,64
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

und in Chinolin gelöst.

	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
51	1,63995	55,09	57,66	55,50	58,22	1,33	2,13	2,14	3,54	+2,57	+2,72	+0,80	+1,40
84	1,65127	55,09	57,67	55,50	58,23	1,33	2,13	2,14	3,56	+2,58	+2,73	+0,80	+1,42
28	1,67236	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
24	1,64490	55,09	57,57	55,50	58,14	1,33	2,15	2,14	3,57	+2,48	+2,64	+0,82	+1,43
42	1,63423	59,69	62,25	60,12	62,84	1,40	2,24	2,25	3,73	+2,56	+2,72	+0,84	+1,48
35	1,62870	64,29	67,32	64,73	67,96	1,47	2,40	2,37	3,99	+3,03	+3,23	+0,93	+1,62
40	1,67340	46,14	48,44	46,51	49,05	1,20	1,95	1,94	3,22	+2,30	+2,54	+0,75	+1,28
05	1,67305	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	—	53,96	55,90	54,44	56,51	1,58	2,29	2,54	—	+1,94	+2,07	+0,71	—
64	—	53,96	57,24	54,44	57,89	1,58	2,43	2,54	—	+3,28	+3,45	+0,85	—
47	1,68212	53,96	56,99	54,44	57,65	1,58	2,39	2,54	4,04	+3,03	+3,21	+0,81	+1,50
61	1,67152	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
89	1,67391	50,98	52,57	51,38	53,06	1,29	2,03	2,08	3,29	+1,59	+1,68	+0,74	+1,21
11	1,67422	50,98	52,58	51,38	53,20	1,29	2,08	2,08	3,40	+1,60	+1,82	+0,79	+1,32
68	1,67278	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
70	1,64954	50,98	53,55	51,38	54,09	1,29	2,07	2,08	3,38	+2,57	+2,71	+0,78	+1,30
84	1,67400	50,98	52,94	51,38	53,48	1,29	2,01	2,08	3,45	+1,96	+2,10	+0,72	+1,37
21	1,67631	50,98	53,06	51,38	53,59	1,29	2,00	2,08	3,35	+2,08	+2,21	+0,71	+1,27
46	1,67251	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	r
20	1,8-Dichlornaphthalin .	100	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	99,8°	1,2924	1,61545	1,6
21	„	10,086	„	196,96	17,4°	1,1176	1,62287	1,6
22	„	38,683	„	196,96	17,4°	1,1840	1,62977	1,6
23	Chinolin	100	—	—	17,4°	1,0958	1,62058	1,6
24	2,7-Dichlornaphthalin .	9,984	$C_{10}H_6Cl_2$	196,96	15,9°	1,1159	1,62153	1,6
25	„	10,510	„	196,96	15,9°	1,1170	1,62153	1,6
26	Chinolin	100	—	—	15,9°	1,0970	1,62025	1,6
27	α-Naphthol	100	$C_{10}H_8O'$	144,11	99,3°	1,0989	1,61396	1,6
28	„	10,971	„	144,11	19,9°	1,1039	1,62541	1,6
29	Chinolin	100	—	—	19,9°	1,0937	1,61930	1,6
30	β-Naphthol	9,841	$C_{10}H_8O'$	144,11	18,6°	1,1029	1,62483	1,6
31	„	15,571	„	144,11	18,6°	1,1076	1,62781	1,6
32	Chinolin	100	—	—	18,6°	1,0947	1,62000	1,6
33	β-Naphtholäthyläther .	10,607	$C_{12}H_{12}O'$	172,10	15,4°	1,0939	1,61859	1,6
34	Chinolin	100	—	—	15,4°	1,0976	1,62076	1,6
35	1,4-Dioxynaphthalindi-	100	$C_{20}H_{28}O_2'$	300,22	99,5°	0,9366	1,50508	1,5
36	amyläther	100	„	300,22	5,6°	1,0042	1,54188	1,5
37	1,5-Dioxynaphthalindi-	100	„	300,22	99,9°	0,9411	1,51083	1,5
38	amyläther	11,097	„	300,22	22,3°	1,0799	1,60883	1,6
39	Chinolin	100	—	—	22,2°	1,0918	1,61803	1,6
40	1,5-Dioxynaphthalindi-							
	amyläther	19,983	$C_{20}H_{28}O_2'$	300,22	22,3°	1,0710	1,60169	1,6
41	Chinolin	100	—	—	23,0°	1,0911	1,61745	1,6
42	β-Naphthoesäureäthyl-							
	ester	10,530	$C_{13}H_{12}O'O''$	200,10	15,6°	1,0998	1,61731	1,6
43	Chinolin	100	—	—	15,6°	1,0975	1,62069	1,6
44	α-Naphthaldehyd . .	100 [1]	$C_{11}H_8O''$	156,06	19,3°	1,1490	1,64404	1,6
45	„ . .	14,012	„	156,06	21,3°	1,0989	1,62078	1,6
46	„ . .	44,593	„	156,06	21,0°	1,1156	1,62822	1,6
47	Chinolin	100	—	—	21,2°	1,0914	1,61726	1,6
48	β-Naphthaldehyd . .	100	$C_{11}H_8O''$	156,06	99,4°	1,0775	1,61113	1,6
49	„ . .	28,679	„	156,06	20,7°	1,1018	1,62391	1,6
50	Chinolin	100	—	—	21,0°	1,0925	1,61785	1,6
51	4-Methyl-α-naphth-							
	aldehyd	100	$C_{12}H_{10}O''$	170,08	38,2°	1,1252	1,63548	1,6
52	1-Methyl-2-acetylnaph-							
	thalin	100	$C_{13}H_{12}O''$	184,10	16,1°	1,1046	1,61816	1,6
53	„	43,769	„	184,10	16,4°	1,0999	1,61900	1,6
54	Chinolin	100	—	—	16,5°	1,0967	1,61998	1,6

[1]) Bestimmung an reinem α-Naphthaldehyd wurde von Herrn D

Digitized by Google

Fortsetzung).

	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		$E\,M_\alpha$	$E\,M_D$	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef				
875	1,66555	50,98	53,23	51,38	53,78	1,29	2,14	2,08	3,40	+2,25	+2,40	+0,85	+1,32
413	1,67536	50,98	52,82	51,38	53,34	1,29	2,11	2,08	3,37	+1,84	+1,96	+0,82	+1,29
139	1,68307	50,98	52,80	51,38	53,36	1,29	2,10	2,08	3,51	+1,82	+1,98	+0,81	+1,48
165	1,67274	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
258	1,67359	50,98	53,49	51,38	53,91	1,29	1,96	2,08	3,27	+2,51	+2,53	+0,67	+1,19
258	1,67359	50,98	53,36	51,38	53,89	1,29	1,97	2,08	3,31	+2,38	+2,51	+0,68	+1,23
137	1,67242	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
360	—	42,82	45,71	43,17	46,21	1,13	1,92	1,81	—	+2,89	+3,04	+0,79	—
739	—	42,82	45,76	43,17	46,22	1,13	2,09	—	—	+2,83	+3,05	+0,96	—
033	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
373	1,67826	42,82	45,65	43,17	46,24	1,13	2,06	1,81	3,49	+2,83	+3,07	+0,93	+1,68
399	1,68201	42,82	45,74	43,17	46,30	1,13	2,03	1,81	3,47	+2,92	+3,13	+0,90	+1,66
105	1,67207	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
954	1,67043	52,13	55,39	52,52	56,03	1,27	2,21	2,05	3,66	+3,26	+3,51	+0,94	+1,61
183	1,67288	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	90,55	95,09	91,11	95,81	1,85	—	2,98	—	+4,54	+4,70	—	--
	—	90,55	94,08	91,11	94,82	—	—	—	—	+3,53	+3,71	—	—
128	—	90,55	95,54	91,11	96,36	1,85	3,20	2,98	—	+4,99	+5,25	+1,35	—
370	1,65893	90,55	95,38	91,11	96,28	1,85	3,24	2,98	5,40	+4,83	+5,17	+1,39	+2,42
900	1,66998	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
971	1,65029	90,55	95,26	91,11	96,10	1,85	3,21	2,98	5,34	+4,71	+4,99	+1,36	+2,36
343	1,66927	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
340	1,66921	56,73	60,21	57,15	60,99	1,36	2,48	2,18	4,02	+3,48	+3,84	+1,12	+1,84
184	1,67288	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
490	1,71624	45,90	49,18	46,27	49,82	1,20	2,44	1,93	4,25	+3,28	+3,55	+1,24	+2,32
308	1,67552	45,90	49,24	46,27	49,84	1,20	2,48	1,93	4,34	+3,34	+3,57	+1,28	+2,41
351	1,68911	45,90	49,18	46,27	49,83	1,20	2,46	1,93	4,30	+3,28	+3,56	+1,26	+2,37
316	1,66911	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
986	—	45,90	50,29	46,27	50,95	1,20	2,53	1,93	—	+4,39	+4,68	+1,33	—
722	1,68036	45,90	49,93	46,27	50,59	1,20	2,41	1,93	4,12	+4,03	+4,32	+1,21	+2,19
876	1,66974	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
575	1,70698	50,50	54,15	50,89	54,84	1,27	2,69	2,05	4,72	+3,65	+3,95	+1,42	+2,67
215	1,67720	55,09	58,41	55,51	59,07	1,34	2,54	2,16	4,37	+3,32	+3,56	+1,20	+2,21
133	1,67414	55,09	58,40	55,51	59,06	1,34	2,55	2,16	4,38	+3,31	+3,55	+1,21	+2,22
103	1,67204	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Ziegler ausgeführt.

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	
55	1-Äthyl-4-acetylnaphthalin	100	$C_{14}H_{14}O''$	198,11	15,7°	1,0922	1,61139	1,6
56	„	39,667	„	198,11	16,0°	1,0950	1,61620	1,6
57	Chinolin	100	—	—	16,0°	1,0971	1,61994	1,6
58	2-Methyl-(5)-8-acetylnaphthalin	100	$C_{13}H_{12}O''$	184.10	13,3°	1,0985	1,61572	1,6
59	1-Methyl-4-äthyl-2-acetylnaphthalin . . .	100	$C_{15}H_{16}O''$	212,13	15,1°	1,0737	1,60390	1,6
60	α-Naphthylamin [1] . .	100	$C_{10}H_9N$	143,13	51,2°	1,0997	1,65944	1,6
61	„ . .	100	„	143,13	54,1°	1,0965	1,65849	1,6
62	„ . .	9,494	„	143,13	20,4°	1,0976	1,62615	1,6
63	„ . .	9,954	„	143,13	19,6°	1,0982	1,62682	1,6
64	„ . .	17,358	„	143.13	20,4°	1,1007	1,63179	1,6
65	Chinolin	100	—	—	19,6°	1,0937	1,61924	1,6
66	β-Naphthylamin . . .	9,548	$C_{10}H_9N$	143,13	22,8°	1,0947	1,62525	1,6
67	„ . . .	15,315	„	143,13	22,8°	1,0964	1,62937	1,6
68	Chinolin	100	—	—	22,8°	1,0913	1,61754	1,6
69	β-Naphthylamin . . .	10,682	$C_{10}H_9N$	143,13	22,9°	1,0951	1,62586	1,6
70	„ . . .	16,808	„	143,13	22,9°	1,0969	1,63034	1,6
71	Chinolin	100	—	—	23,1°	1,0911	1,61750	1,6
72	1,4-Naphthylendiamin [2]	11,352	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	17,8°	1,1104	—	1,6
73	Chinolin	100	—	—	17,8°	1,0958	—	1,6
74	1,5-Naphthylendiamin	8,408	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	13,8°	1,1104	1,63400	1,6
75	„	9,646	„	158,15	14,4°	1,1117	1,63565	1,6
76	Chinolin	100	—	—	14,4°	1,0979	1,62138	1,6
77	1,6-Naphthylendiamin	100	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	99,4°	1,1472	1,69519	1,6
78	„	10,189	„	158,15	19,3°	1,1067	1,63253	1,6
79	„	14,498	„	158,15	19,3°	1,1120	1,63830	1,6
80	Chinolin	100	—	—	19,3°	1,0933	1,61844	1,6
81	1,8-Naphthylendiamin [3]	100	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	99,4°	1,1265	1,66993	1,6
82	„	9,125	„	158,15	19,2°	1,1028	1,62803	1,6
83	„	28,692	„	158,15	19,2°	1,1221	1,64773	1,6
84	Chinolin	100	—	—	19,3°	1,0928	1,61795	1,6
85	2,3-Naphthylendiamin [4]	7,476	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	26,0°	1,0969	1,62527	1,6
86	Chinolin	100	—	—	25,0°	1,0890	1,61586	1,6
87	2,3-Naphthylendiamin	8,029	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	27,2°	1,0968	1,62556	1,6
88	Chinolin	100	—	—	28,4°	1,0863	1,61441	1,6

[1]) Die optische Messung an der reinen Substanz wurde unter möglichst
[2]) Diese Lösung färbt sich durch geringe Oxydation schon so stark, d
[3]) Schon während des Einfüllens in den Prismentrog färbt sich das rein
[4]) 10 prozentige Lösungen konnten wegen der Löslichkeitsverhältnis

Digitized by Google

Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_a Ber.	M_a Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_a$ Ber.	$M_\beta - M_a$ Gef.	$M_\gamma - M_a$ Ber.	$M_\gamma - M_a$ Gef.	EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$
4374	1,66762	59,69	63,00	60,13	63,70	1,41	2,65	2,27	4,57	+3,31	+3,57	+1,24	+2,30
4770	1,66980	59,69	62,96	60,13	63,64	1,41	2,63	2,27	4,51	+3,27	+3,51	+1,22	+2,24
5106	1,67207	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4933	1,67405	55,09	58,54	55,51	59,21	1,34	2,54	2,16	4,36	+3,45	+3,70	+1,20	+2,20
4455	1,65676	64,29	67,95	64,74	68,66	1,48	2,75	2,39	4,70	+3,66	+3,92	+1,27	+2,31
4181	—	44,70	48,02	45,07	48,64	1,20	2,39	1,91	—	+3,32	+3,57	+1,19	—
4088	—	44,70	48,10	45,07	48,72	1,20	2,40	1,91	—	+3,40	+3,65	+1,20	—
3890	1,68165	44,70	48,51	45,07	49,15	1,20	2,60	1,91	4,77	+3,81	+4,08	+1,40	+2,86
3962	1,68242	44,70	48,55	45,07	49,21	1,20	2,62	1,91	4,68	+3,85	+4,14	+1,42	+2,77
3583	1,69007	44,70	48,49	45,07	49,18	1,20	2,64	1,91	4,74	+3,79	+4,11	+1,44	+2,83
4033	1,67139	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3785	1,68039	44,70	49,22	45,07	49,88	1,20	2,66	1,91	4,70	+4,52	+4,81	+1,46	+2,79
3297	1,68649	44,70	49,09	45,07	49,79	1,20	2,67	1,91	4,70	+4,39	+4,72	+1,47	+2,79
3848	1,66940	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3880	—	44,70	48,99	45,07	49,71	1,20	2,75	1,91	—	+4,29	+4,64	+1,55	—
3816	—	44,70	48,99	45,07	49,72	1,20	2,68	1,91	—	+4,29	+4,65	+1,48	—
3841	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	48,10	—	48,49	53,95	1,28	—	2,03	—	—	+5,46	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3828	—	48,10	53,55	48,49	54,51	1,28	3,81	2,03	—	+5,45	+6,02	+2,53	—
4027	—	48,10	53,66	48,49	54,55	1,28	3,75	2,03	—	+5,56	+6,06	+2,47	—
4255	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3667	—	48,10	53,00	48,49	53,77	1,28	2,97	2,03	—	+4,90	+5,28	+1,69	—
3662	—	48,10	53,63	48,49	54,55	1,28	+3,46	2,03	—	+5,53	+6,06	+2,18	—
4357	—	48,10	53,63	48,49	54,51	1,28	+3,38	2,03	—	+5,53	+6,02	+2,10	—
3945	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	48,10	52,44	48,49	53,22	1,28	—	2,03	—	+4,34	+4,73	—	—
4167	—	48,10	52,82	48,49	53,74	1,28	3,53	2,03	—	+4,72	+5,25	+2,25	—
3674	—	48,10	52,70	48,49	53,51	1,28	3,36	2,03	—	+4,60	+5,02	+2,08	—
3888	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3814	—	48,10	54,09	48,49	54,99	1,28	3,32	2,03	—	+5,99	+6,50	+2,04	—
3672	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3859	—	48,10	53,83	48,49	54,67	1,28	3,29	2,03	—	+5,73	+6,18	+2,01	—
3521	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

...sschluß von Luft durchgeführt.

...r noch die gelbe He-Linie gemessen werden konnte.

...l-Naphthylendiamin so stark, daß nur H_a und He gemessen werden konnten.

...ht untersucht werden.

Digitized by Google

Tabelle

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_a^t	
89	2,7-Naphthylendiamin .	9,581	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	12,5°	1,1120	1,63567	1,6
90	Chinolin	100	—	—	13,0°	1,0995	1,62216	1,6
91	2,7-Naphthylendiamin .	9,652	$C_{10}H_{10}N_2$	158,15	17,0°	1,1085	1,63394	1,6
92	Chinolin	100	—	—	17,1°	1,0962	1,62026	1,6
93	α-Äthylamidonaphthalin	100	$C_{12}H_{13}N$	171,18	15,1°	1,0652	1,63758	1,6
94	,,	9,130	,,	171,18	17,2°	1,0938	1,62261	1,6
95	,,	48,730	,,	171,18	16,6°	1,0836	1,63329	1,6
96	Chinolin	100	—	—	17,4°	1,0957	1,61972	1,6
97	β-Äthylamidonaphthal.[1]	100	$C_{12}H_{13}N$	171,18	21,3°	1,0545	1,64389	1,6
98	,, [2]	100	,,	171,18	25,3°	1,0524	1,64138	1,6
99	β-Äthylamidonaphthalin	11,512	$C_{12}H_{13}N$	171,18	23,6°	1,0868	1,62181	1,6
100	,,	46,552	,,	171,18	23,7°	1,0745	1,63339	1,6
101	Chinolin	100	—	—	24,1°	1,0902	1,61724	1,6
102	α-Acetyläthylamido-naphthalin[3] . . .	100	$C_{14}H_{15}O''N$	213,20	99,0°	1,0359	1,55808	1,5
103	,, . .	100	,,	213,20	27,3°	1,0888	1,58811	1,5
104	,, . .	12,087	,,	213,20	20,3°	1,0938	1,61475	1,6
105	Chinolin	100	—	—	20,2°	1,0931	1,61832	1,6
106	β-Acetyläthylamido-naphthalin	100	$C_{14}H_{15}O''N$	213,20	23,1°	1,0893	1,59614	1,6
107	,, . .	9,873	,,	213,20	23,5°	1,0903	1,61450	1,6
108	,, . .	18,278	,,	213,20	23,5°	1,0900	1,60569	1,6
109	Chinolin	100	—	—	24,1°	1,0899	1,61661	1,6
110	α-Diäthylamidonaph-thalin	100	$C_{14}H_{17}N$	199,22	18,1°	1,0071	1,58611	1,5
111	,,	10,258	,,	199,22	18,0°	1,0861	1,61688	1,6
112	,,	44,072	,,	199,22	18,0°	1,0565	1,60564	1,6
113	Chinolin	100	—	—	18,0°	1,0953	1,62008	1,6
114	β-Diäthylamidonaph-thalin	100	$C_{14}H_{17}N$	199,22	21,6°	1,0242	1,62219	1,6
115	,,	10,871	,,	199,22	21,8°	1,0840	1,61837	1,6
116	,,	46,652	,,	199,22	21,9°	1,0600	1,62082	1,6
117	Chinolin	100	—	—	22,1°	1,0915	1,61726	1,6
118	1,4-Diäthylamidonaph-thalin	100	$C_{18}H_{26}N_2$	270,32	99,6°	0,9318	1,53320	1,5
119	,,	23,080	,,	270,32	14,2°	1,0753	1,61111	1,6
120	Chinolin	100	—	—	14,2°	1,0987	1,62236	1,6

[1]) Durch Umkrystallisieren des salzsauren Salzes gereinigt.

[2]) Durch Verseifung der reinen Acetylverbindung gewonnen.

[3]) Bei der Berechnung des theoretischen Wertes der Molekularrefrakti aus den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Der Wert für $M_\beta - M$

Digitized by Google

Fortsetzung).

t_β	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
960	—	48,10	53,77	48,49	54,70	1,28	3,34	2,03	—	+5,67	+6,21	+2,06	—
338	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
777	—	48,10	53,99	48,49	54,91	1,28	3,37	2,03	—	+5,89	+6,42	+2,09	—
134	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
799	1,71062	54,06	57,72	54,48	58,45	1,37	2,87	2,17	5,11	+3,66	+3,97	+1,50	+2,94
504	1,67769	54,06	58,17	54,48	59,00	1,37	3,18	2,17	5,77	+4,11	+4,52	+1,81	+3,60
047	—	54,06	58,11	54,48	58,88	1,37	3,04	2,17	—	+4,05	+4,40	+1,67	—
077	1,67189	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
469	1,71642	54,06	58,77	54,48	59,53	1,37	2,91	2,17	5,10	+4,71	+5,05	+1,54	+2,93
184	1,71331	54,06	58,70	54,48	59,45	1,37	2,90	2,17	5,09	+4,64	+4,97	+1,53	+2,92
433	1,67699	54,06	59,42	54,48	60,08	1,37	3,04	2,17	5,49	+5,36	+5,60	+1,67	+3,32
990	1,69720	54,06	59,19	54,48	59,95	1,37	3,03	2,17	5,71	+5,13	+5,47	+1,66	+3,54
811	1,66907	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
219	—	63,42	66,36	63,96	66,98	1,58?	2,35	2,50	—	+2,94	+3,02	+0,77	—
845	—	63,42	65,91	63,96	66,51	1,58?	2,29	2,50	—	+2,49	+2,55	+0,71	—
503	1,66555	63,42	65,65	63,96	66,24	1,58?	2,23	2,50	3,70	+2,23	+2,28	+0,65	+1,20
932	1,67037	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
261	1,64039	63,42	66,61	63,96	67,24	1,58?	2,37	2,50	3,94	+3,19	+3,28	+0,79	+1,44
481	1,66533	63,42	66,24	63,96	66,86	1,58?	2,35	2,50	3,84	+2,82	+2,90	+0,77	+1,34
425	1,65299	63,42	66,37	63,96	66,99	1,58?	2,36	2,50	3,95	+2,95	+3,03	+0,78	+1,45
737	1,66830	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
410	1,63805	63,59	66,40	64,06	67,06	1,56	2,55	2,47	4,25	+2,81	+3,00	+0,99	+1,78
782	1,66891	63,59	66,54	64,06	67,28	1,56	2,69	2,47	4,58	+2,95	+3,22	+1,13	+2,11
566	1,65454	63,59	66,40	64,06	67,12	1,56	2,61	2,47	4,07	+2,81	+3,06	+1,05	+1,60
122	1,67223	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
216	1,69595	63,59	68,51	64,06	69,39	1,56	3,48	2,47	6,34	+4,92	+5,33	+1,92	+3,87
057	1,67323	63,59	68,79	64,06	69,77	1,56	3,71	2,47	6,71	+5,20	+5,71	+2,15	+4,24
668	1,68464	63,59	68,61	64,06	69,53	1,56	3,57	2,47	6,56	+5,02	+5,47	+2,01	+4,09
812	1,66912	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
827	1,57731	85,88	90,07	86,47	90,94	2,00	3,50	3,14	6,11	+4,19	+4,47	+1,50	+2,97
154	1,66294	85,88	89,26	86,47	90,17	2,00	3,57	3,14	6,30	+3,38	+3,70	+1,57	+3,16
852	1,67458	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

urde für N der Brühlsche Wert für Stickstoff tertiärer aliphatischer Säureamide
urde geschätzt, da Brühl diesen nicht bestimmt hat.

Digitized by Google

Tabelle I

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	
121	1,5-Diäthylamidonaphthalin	100	$C_{16}H_{20}N_2$	270,32	26,8°	0,9889	1,56740	1,5
122	1,8-Diäthylamidonaphthalin	100	„	270,32	18,0°	1,0124	1,58707	1,5
123	2,3-Diäthylamidonaphthalin	100	„	270,32	99,3°	0,9371	1,54853	1,5
124	„	10,137	„	270,32	20,7°	1,0809	1,61404	1,6
125	„	16,494	„	270,32	20,8°	1,0748	1,61198	1,6
126	Chinolin	100	—	—	20,6°	1,0917	1,61755	1,6
127	2,6-Diäthylamidonaphthalin	100	$C_{16}H_{26}N_2$	270,32	99,8°	0,9604	1,57608	1,5
128	2,7-Diäthylamidonaphthalin	100	„	270,32	18,6°	1,0102	1,61128	1,6
	Nachtrag: Methyl-α-naphthylketon	100	$C_{12}H_{10}O''$	170,08	21,5°	1,1171	1,61926	1,6

Tabelle X: *α-Naphthylam*

Bruttoformel: $C_{10}H_9N$

Nr.	% α-Naphthylamin	Lösungsmittel	t	d_4^t	n_α^t	n_D^t	
1	0,936	Acetophenon . .	20,7°	1,0352	1,54318	1,54893	1,5
2	0,000	100 % „ . .	20,7°	1,0249	1,52848	1,53355	1,5
3	8,943	Nitrobenzol[1] . .	20,8°	1,1939	1,55810	1,56519	–
4	0,000	100 % „ . .	20,8°	1,2021	1,54598	1,55246	–
5	10,572	Tetralin . . .	20,7°	0,9866	1,55393	1,55893	1,5
6	0,000	100 % „ . . .	20,6°	0,9728	1,54162	1,54605	1,5
7	10,880	Anilin	21,1°	1,0301	1,58846	1,59548	1,6
8	0,000	100 % „	21,1°	1,2632	1,57901	1,58552	1,6
9	10,926	o-Toluidin . . .	20,7°	1,0100	1,57703	1,58351	1,6
10	0,000	100 % „ . . .	20,7°	0,9977	1,56627	1,57222	1,5

2-Acetylindazol (stabil

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	
1	2-Acetylindazol, stab. .	10,013	$C_9H_8O''N_2$	160,08	20,0°	1,1018	1,61568	1,6
2	Chinolin	100	—	—	20,4°	1,0932	1,61908	1,6

[1]) Lösung, wie schon erwähnt, stark gefärbt, deshalb nur die Bestimmu

[2]) Präparat von Hrn. Dr. Lange (Schmp. 43—44°). Bei Berechnung d lichte Spezialwerte von Herrn von Auwers verwandt.

Digitized by Google

Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	E ($M_\gamma - M_\alpha$)
1428	1,61449	85,88	89,35	86,47	90,23	2,00	3,44	3,14	5,99	+3,47	+3,76	+1,44	+2,85
1916	1,64005	85,88	89,75	86,47	90,74	2,00	3,94	3,14	6,46	+3,87	+4,27	+1,94	+3,32
1781	—	85,88	91,66	86,47	92,68	2,00	4,01	3,14	—	+5,78	+6,21	+2,01	—
1513	1,66656	85,88	91,26	86,47	92,34	2,00	4,05	3,14	7,11	+5,38	+5,87	+2,05	+3,97
1511	1,66487	85,88	91,07	86,47	92,13	2,00	4,03	3,14	7,11	+5,19	+5,66	+2,03	+3,97
1850	1,66947	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1591	—	85,88	93,16	86,47	94,28	2,00	5,19	3,14	—	+7,28	+7,81	+3,19	—
1131	—	85,88	92,93	86,47	94,15	2,00	4,83	3,14	—	+7,05	+7,68	+2,83	—
1273	1,67686	50,50	53,43	50,89	54,03	1,27	2,29	2,05	3,77	+2,93	+3,14	+1,02	+1,72

verschiedenen Lösungsmitteln.

Mol.-Gewicht: 143,13.

n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	E ($M_\gamma - M_\alpha$)
–	44,70	48,64	45,07	49,38	1,20	2,61	1,91	—	+3,94	+4,31	+1,41	—
–	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
–	44,70	48,38	45,07	49,14	1,20	—	1,91	—	+3,68	+4,07	—	—
–	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8571	44,70	48,28	45,07	48,89	1,20	2,43	1,91	4,29	+3,58	+3,82	+1,23	+2,38
6907	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8300	44,70	48,23	45,07	48,88	1,20	2,45	1,91	4,23	+3,53	+3,81	−1,25	+2,32
2013	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1846	44,70	48,16	45,07	48,85	1,20	2,47	1,91	4,31	+3,46	+3,78	+1,27	+2,40
0392	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

in Chinolin gelöst.

n_β^t	n_γ^t	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	E M_α	E M_D	E ($M_\beta - M_\alpha$)	E ($M_\gamma - M_\alpha$)
4627	—	43,77	45,13	44,11	45,59	1,34	1,68	2,22	—	+1,36	+1,48	+0,34	—
5005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

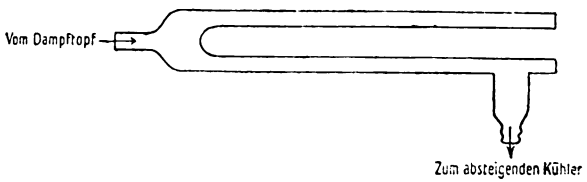
von H_α und He möglich.

theoret. Wertes der Molekularrefraktion wurden für Stickstoff noch unveröffent-

Digitized by Google

Für die Dichtebestimmungen bei etwa 100° wurden Pyknometer nach den Angaben von Eijkman[1]) benutzt. Zur Erzielung größerer Genauigkeit bei der Einstellung wurde der Eijkmansche Thermostat[1]) in der Weise abgeändert, daß statt des direkten Siedegefäßes mit Rückflußkühler, wie aus der Figur ersichtlich, an einen Dampftopf und absteigenden Kühler angeschlossen wurde.

Diese Anordnung besitzt den Vorzug, daß sich durch größere Dampfmengen, die mit größerer Geschwindigkeit den Thermostaten passieren, leichter eine konstante Temperatur einstellen läßt als in der Eijkmanschen Anordnung, wo sich gerade beim Arbeiten mit Wasserdampf lokale Überhitzungen durch die strahlende Wärme der Heizquelle wegen Nähe von Siedegefäß und Thermostatenraum störend bemerkbar machen.



Die Tabellen VIII—X enthalten die gesamten experimentellen Daten; die Zusammenstellung der EΣ-Werte und ihre Diskussion folgt in der nachstehenden Abhandlung.

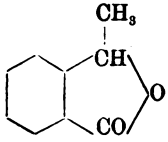
II. Einfache Benzolderivate.

1-Methyl-4-äthylbenzol, Siedep. 161°. *p-Cymol*: Ein Präparat der Rheinischen Campherfabriken aus p-Cymolsulfosäure ging bei der Destillation über Natrium von 174—175° über. *p-Tolyl-dimethylcarbinol*, Siedep. 107° bei 12 mm. *Acetophenon* Siedep. 201—202°. *m-Dibrombenzol*, *Brom-p-xylol* und *Anisol* wurden der von Auwers[2]) untersuchten Sammlung entnommen. *m-Kresol* Siedep. 85—87° bei 15 mm.

[1]) Rec. trav. chim. **13**, 24 f. (1894).
[2]) A. a. O.

Digitized by Google

Methylphthalid[1]), Zwischenprodukt für die *o*-Äthylbenzoesäure:



Siedepunkt bei 20 mm 157—158°.

$d_4^{22,0} = 1{,}1559$ — $d_4^{20} = 1{,}158$. $n_\alpha = 1{,}53918$, $n_D = 1{,}54380$, $n_\beta = 1{,}55703$, $n_\gamma = 1{,}56828$ bei 22,0°, $n_\alpha^{20} = 1{,}5401$, $n_D^{20} = 1{,}5447$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_9H_8O''O'\bar{=}_3$	Ber.	39,34	39,61	0,89	1,44
	Gef.	40,15	40,44	1,10	1,79
	E M	+0,81	+0,83	+0,21	+0,35
	E Σ	+0,55	+0,56	+24%	+24%

1-Keto-1,2,3,4-tetrahydro-7-methylnaphthalin: Nach einem von W. Schäfer und mir ausgearbeiteten Verfahren, über das ich demnächst berichten werde, aus Toluol und Bernsteinsäureanhydrid über die p-Tolylbuttersäure gewonnen. Aus Petroläther derbe Krystalle vom Schmelzp. 32,5—33,5°.

Anilin: Siedep. 70—71° bei 10″. *o-Toluidin*: Siedep. 80 bis 81° bei 12″.

Tetraäthylierte Phenylendiamine.

In der Literatur ist nur das Tetraäthyl-p-phenylendiamin[2]) beschrieben. Die 3 Isomeren wurden in analoger Weise wie die tetraäthylierten Naphthylendiamine durch Erhitzen der reinen Diamine mit einem geringen Überschuß Bromäthyl und der berechneten Menge konz. Natronlauge im Einschlußrohr auf 130° dargestellt. Nur mußte hier das Kochen mit Essigsäureanhydrid unterbleiben, da diese Verbindungen durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in zähe, inkonstant siedende Öle übergehen.

o-Derivat, Siedep. 119,2—119,6° bei 10″. *m-Derivat*, Siedep. 147,8—148,4° bei 9″. *p-Derivat*, Schmelzp. 52°.

I. 0,1434 g o-Derivat: 15,9 ccm N bei 12° und 739 mm. — II. 0,1096 g m-Derivat: 12,1 ccm N bei 14° und 731 mm.

$C_{14}H_{24}N_2$ Ber. N 12,7
Gef. „ I 12,9 II 12,9.

Das gesamte Beobachtungsmaterial ist in Tabelle XI wiedergegeben.

[1]) Vgl. hierzu v. Auwers und Anne Heinze, Ber. d. d. chem. Ges. 52, 594f. (1919).

[2]) Lippmann und Fleissner, Monatsh. 4, 306 (1885).

Digitized by Google

Tabelle XI. *Einfache Benzolderivate.*

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_β^t
1	p-Methyläthylbenzol	100	C_9H_{12}	120,10	14,6°	0,8667	1,49514	1,49
2	„	18,346	„	120,10	14,4°	1,0496	1,59548	1,60
3	Chinolin	100	„	120,10	14,5°	1,0981	1,62182	1,63
4	p-Methyläthylbenzol	53,375	C_9H_{12}	120,10	9,6°	0,9686	1,55144	1,57
5	Chinolin	100	—	—	9,6°	1,1018	1,62401	1,63
6	p-Cymol	100	$C_{10}H_{14}$	134,11	16,1°	0,8605	1,48884	1,49
7	„	16,046	„	134,11	13,2°	1,0552	1,59829	1,60
8	„	52,013	„	134,11	12,9°	0,9656	1,54840	1,55
9	Chinolin	100	—	—	13,4°	1,0988	1,62235	1,63
10	p-Cymol	18,486	$C_{10}H_{14}$	134,11	15,1°	1,0474	1,59417	1,60
11	Chinolin	100	—	—	15,2°	1,0979	1,62183	1,63
12	Brom-p-xylol	16,715	C_8H_9Br	184,99	15,2°	1,1350	1,61206	1,61
13	Chinolin	100	—	—	15,2°	1,0979	1,62192	1,63
14	m-Dibrombenzol	29,635	$C_6H_4Br_2$	235,87	14,8°	1,2684	1,61899	1,62
15	Chinolin	100	—	—	14,8°	1,0979	1,62179	1,62
16	m-Dibrombenzol [1])	52,574	$C_6H_4Br_2$	235,87	9,4°	1,4342	1,61842	1,62
17	p-Tolyldimethylcarbinol	100	$C_{10}H_{14}O'$	150,11	13,5°	0,9844	1,51831	1,52
18	„	19,223	„	150,11	13,7°	1,0774	1,60198	1,60
19	Chinolin	100	—	—	13,8°	1,0985	1,62259	1,63
20	m-Kresol	100	C_7H_8O'	108,10	20,4°	1,0338	1,53640	1,54
21	„	11,416	„	108,10	20,4°	1,0897	1,61192	1,61
22	Chinolin	100	—	—	20,5°	1,0931	1,61908	1,62
23	m-Kresol	11,833	C_7H_8O'	108,10	19,0°	1,0908	1,61205	1,61
24	Chinolin	100	—	—	20,0°	1,0935	1,61912	1,62
25	Benzoesäure	10,202	$C_7H_6O''O'$	122,09	24,6°	1,1007	1,61051	1,61
26	Chinolin	100	—	—	25,0°	1,0890	1,61586	1,62
27	Benzoesäure	13,418	$C_7H_6O''O'$	122,09	21,6°	1,1061	1,60964	1,61
28	„	45,882	„	122,09	21,5°	1,1433	1,59188	1,59
29	Chinolin	100	—	—	21,6°	1,0911	1,61704	1,62
30	Benzoesäure	40,079	$C_7H_6O''O'$	122,09	19,1°	1,1388	1,59603	1,60
31	Chinolin	100	—	—	19,1°	1,0930	1,61813	1,62
32	o-Äthylbenzoesäure	100	$C_9H_{10}O''O'$	150,13	99,6°	1,0420	1,50559	1,51
33	„	100	—	150,13	100,0°	1,0413	1,50540	1,50
34	„	10,659	$C_9H_{10}O''O'$	150,13	19,8°	1,0984	1,61192	1,61
35	Chinolin	100	—	—	19,8°	1,0938	1,61903	1,62
36	o-Äthylbenzoesäure	11,817	$C_9H_{10}O''O'$	150,13	19,1°	1,0995	1,61129	1,61
37	„	46,712	„	150,13	18,9°	1,1152	1,58808	1,59
38	Chinolin	100	—	—	19,1°	1,0944	1,61977	1,62

[1]) Chinolinkonstanten Nr. 5.

Digitized by Google

in und in Chinolin gelöst.

	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
17	1,51950	39,88	40,42	40,16	40,68	0,91	1,04	1,46	1,67	+0,54	+0,52	+0,13	+0,21
16	1,64173	39,88	40,68	40,16	40,99	0,91	1,10	1,46	1,81	+0,80	+0,83	+0,19	+0,35
06	1,67403	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
16	1,58728	39,88	40,54	40,16	40,82	0,91	1,07	1,46	1,73	+0,66	+0,66	+0,16	+0,27
85	1,67639	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
07	1,51189	44,48	44,97	44,78	45,27	0,98	1,11	1,57	1,79	+0,49	+0,49	+0,13	+0,22
24	1,64489	44,48	45,34	44,78	45,68	0,98	1,20	1,57	1,89	+0,86	+0,90	+0,22	+0,32
89	1,58361	44,48	45,18	44,78	45,48	0,98	1,14	1,57	1,84	+0,70	+0,70	+0,16	+0,27
60	1,66473	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
58	1,64001	44,48	45,44	44,78	45,74	0,98	1,18	1,57	1,95	+0,96	+0,96	+0,20	+0,38
01	1,67408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,66104	42,88	43,34	43,18	43,66	1,02	1,13	1,63	1,95	+0,46	+0,48	+0,11	+0,32
05	1,67412	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	1,66799	41,27	41,40	41,59	41,73	1,05	1,24	1,70	1,96	+0,13	+0,14	+0,19	+0,26
18	1,67390	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
19	1,66435	41,27	41,47	41,59	41,79	1,05	1,18	1,70	1,94	+0,20	+0,20	+0,13	+0,24
38	1,54298	46,00	46,23	46,30	46,52	0,99	1,15	1,59	1,84	+0,23	+0,22	+0,16	+0,25
32	1,64838	46,00	46,27	46,30	46,61	0,99	1,21	1,59	1,90	+0,27	+0,31	+0,22	+0,31
39	1,67480	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	1,56603	32,21	32,63	32,45	32,88	0,78	0,91	1,24	1,48	+0,42	+0,43	+0,13	+,024
4	—	32,21	32,80	32,45	33,08	0,78	0,86	1,24	—	+0,59	+0,63	+0,08	—
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	—	32,21	32,71	32,45	33,00	0,78	0,91	1,24	—	+0,50	+0,55	+0,13	—
6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1,66044	32,21	32,43	32,46	32,71	0,79	1,00	1,26	1,57	+0,22	+0,25	+0,21	+0,31
2	1,66757	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1,65904	32,21	32,40	32,46	32,66	0,79	1,04	1,26	1,61	+0,19	+0,20	+0,25	+0,35
7	—	32,21	32,56	32,46	32,83	0,79	0,99	1,26	—	+0,35	+0,37	+0,20	—
0	1,66872	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	1,64111	32,21	32,50	32,46	32,78	0,79	0,99	1,26	1,62	+0,29	+0,32	+0,20	+0,36
0	1,67006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	1,53455	41,53	42,78	41,81	43,10	0,93	1,26	1,50	2,04	+1,25	+1,29	+0,33	+0,54
1	1,53376	41,53	42,79	41,81	43,12	0,93	1,26	1,50	2,01	+1,26	+1,31	+0,33	+0,51
6	1,66163	41,53	42,10	41,81	42,38	0,93	1,17	1,50	1,92	+0,57	+0,57	+0,24	+0,42
2	1,67107	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	1,66106	41,53	41,98	41,81	42,26	0,93	1,18	1,50	1,93	+0,45	+0,45	+0,25	+0,43
9	1,62997	41,53	42,05	41,81	42,37	0,93	1,18	1,50	1,91	+0,52	+0,56	+0,25	+0,41
7	1,67175	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Tabelle

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	
39	Anisol	15,191	C_7H_8O	108,06	15,0°	1,0821	1,60507	1,
40	Chinolin	100	—	—	15,0°	1,0977	1,62187	1,
41	Anisol	19,642	C_7H_8O	108,06	8,0°	1,0835	1,60394	1,
42	Chinolin	100	—	—	8,8°	1,1024	1,62515	1.
43	Benzoesäureäthylester[1]	14,974	$C_9H_{10}O^cO''$	150,08	8,4°	1,0965	1,60720	1
44	Benzaldehyd	17,090	C_7H_6O''	106,05	14,8°	1,0899	1,60783	1.
45	Chinolin	100	—	—	14,9°	1,0979	1,62205	1.
46	Acetophenon[2]	22,068	C_8H_8O''	120,06	14,8°	1,0831	1,60122	1,
47	1-Keto-7-methyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin	100	$C_{11}H_{12}O''$	160,10	35,0°	1,0569	1,55168	1.
48	„	33,830	„	160,10	17,0°	1,0876	1,59958	1.
49	Chinolin	100	—	—	16,9°	1,0965	1,62097	1.
50	Anilin	100	C_6H_7N	93,10	20,7°	1,0217	1,57941	1
51	„	9,709	„	93,10	20,9°	1,0870	1,61642	1
52	„	16,679	„	93,10	20,8°	1,0827	1,61445	1
53	Chinolin	100	—	—	20,7°	1,0929	1,61878	1
54	o-Toluidin	100	C_7H_9N	107,11	20,7°	0,9977	1,56627	1
55	„ [3]	9,473	„	107,11	20,7°	1,0849	1,61494	1
56	Tetraäthyl-o-phenylendiamin	100	$C_{14}H_{24}N_2$	220,21	12,6°	0,9267	1,51676	1,
57	„	19,935	„	220,21	10,6°	1,0653	1,60196	1,
58	Chinolin	100	—	—	10,7°	1,1010	1,62370	1,
59	Tetraäthyl-m-phenylendiamin	100	$C_{14}H_{24}N_2$	220,21	11,8°	0,9522	1,54778	1,
60	„	13,739	„	220,21	10,8°	1,0804	1,61383	1,
61	„	46,892	„	220,21	11,0°	1,0303	1,58911	1,
62	Chinolin	100	—	—	11,2°	1,1007	1,62354	1,
63	Tetraäthyl-p-phenylendiamin	100	$C_{14}H_{24}N_2$	220,21	99,3°	0,8795	1,50031	1,
64	„ [4]	14,310	„	220,21	10,4°	1,0788	1,61239	1,

[1]) **Chinolinkonstanten Nr. 42.**
[2]) **Chinolinkonstanten Nr. 45.**
[3]) **Chinolinkonstanten Nr. 53.**
[4]) **Chinolinkonstanten Nr. 58. Lösung färbt sich durch geringe Oxyda**

Digitized by Google

Fortsetzung).

n^t_β	n^t_γ	M_α Ber.	M_α Gef.	M_D Ber.	M_D Gef.	$M_\beta - M_\alpha$ Ber.	$M_\beta - M_\alpha$ Gef.	$M_\gamma - M_\alpha$ Ber.	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef.	E M_α	E M_D	E($M_\beta - M_\alpha$)	E($M_\gamma - M_\alpha$)
898	1,65353	32,33	32,90	32,57	33,16	0,78	0,96	1,25	1,61	+0,57	+0,59	+0,18	+0.36
801	1,67408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
842	1,65113	32,33	32,79	32,57	33,08	0,78	1,01	1,25	1,55	+0,46	+0,51	+0,23	+0.30
841	1,67750	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
312	1,65553	41,53	42,38	41,81	42,70	0,93	1,22	1,50	1,98	+0,85	+0.89	+0,29	+0,48
152	1,65746	30,69	31,78	30,94	32,08	0,78	1,14	1,25	1,88	+1,09	+1,14	+0,36	+0,63
318	1,67406	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
166	1,64843	35,29	36,10	35,55	36,40	0,85	1,13	1,36	1,80	+0,81	+0,85	+0,28	+0,44
60	1,58479	46,90	48,38	47,21	48,75	1,02	1,44	1,65	2,37	+1,48	+1,54	+0,42	+0,72
00	1,64540	46,90	48,33	47,21	48,65	1,02	1,47	1,65	2,43	+1,43	+1,44	+0,45	+0,78
08	1,67308	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
22	1,62059	29,49	30,30	29,73	30,58	0,78	1,05	1,23	1,73	+0,81	+0,85	+0,27	+0,50
11	1,66785	29,49	30,59	29,73	30,90	0,78	1,17	1,23	1,93	+1,10	+1,17	+0,39	+0,70
77	1,66538	29,49	30,55	29,73	30,86	0,78	1,12	1,23	1,89	+1,06	+1,13	+0,34	+0,66
73	1,67073	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
00	1,60392	34,09	35,03	34,35	35,34	0,85	1,15	1,34	1,89	+0,94	+0,99	+0,30	+0,55
40	1,66597	34,09	35,23	34,35	35,57	0,85	1,27	1,34	2,10	+1,14	+1,22	+0,42	+0,76
67	1,54654	70,67	71,86	71,13	72,40	1,58	2,08	2,46	3,45	+1,19	+1,27	+0,50	+0,99
47	—	70,67	72,12	71,13	72,74	1,58	2,27	2,46	—	+1,45	+1,61	+0,69	—
97	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
51	1,58588	70,67	73,43	71,13	74,08	1,58	2,50	2,46	4,17	+2,76	+2,95	+0,92	+1,71
10	—	70,67	73,71	71,13	74,37	1,58	2,68	2,46	—	+3,04	+3,24	+1,10	—
71	—	70,67	74,68	71,13	74,35	1,58	2,62	2,46	—	+3,01	+3,22	+1,04	—
80	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	—	70,67	73,68	71,13	74,33	1,58	2,58	2,46	—	+3,01	+3,20	+1,00	—
	—	70,67	73,40	71,13	74,12	1,58	—	2,46	—	+2,73	+2,99	—	—

stark dunkel, daß H_β und H_γ nicht gemessen werden konnten.

Digitized by Google

III. Verbindungen mit zwei Benzolkernen in verschiedener Verknüpfung.

Von den von Adelheid Frühling[1]) dargestellten reinen Präparaten wurden untersucht: *Diphenylmethan*, *m-Methylstilben*, *Biphenyl*, *Biphenylenoxyd* und *Fluorenon*.

Von Herrn Dr. A. Sieglitz[2]) wurden folgende Fluorenpräparate zur Verfügung gestellt:

2,7-Dibromfluoren, Schmelzp. 162°. *9-Methyl-2,7-Dibromfluoren*, Schmelzp. 133—134°. *9-Äthyl-2,7-dibromfluoren*, Schmelzp. 80°. *2,7-Dibromfluoren-9-essigsäureäthylester*, Schmelzp. 87—88°.

2,7?-Trichlorfluoren: Dieses Präparat ist von Hodkinson und Matthews[3]) in der Literatur als Dichlorfluoren beschrieben worden und mir als solches von Herrn Dr. Sieglitz für die spektrochemische Untersuchung zugesandt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmolz die Substanz bei 127° (Lit. Schmelzpunkt 128°). Die optische Untersuchung in Chinolin als Lösungsmittel, mit dem bei der Untersuchung des 2,7-Dibrom-9-methylfluorens und des 2,7-Dibromfluoren-9-essigesters brauchbare Lösungswerte erhalten waren, führte, für das Dichlorfluoren berechnet, zu völlig unbrauchbaren Werten. Hätte man normalerweise für das 2,7-Dichlorfluoren für $E\Sigma_D^{20}$ Werte zwischen + 1,3 (2,7-Dibromfluoren) und + 1,7 (Fluoren) erwarten müssen, da nach analogen Verhältnissen in der Naphthalinreihe der Eintritt von Brom stärker deprimierend auf die Exaltation der Refraktion des Stammkohlenwasserstoffs wirkt als der Eintritt von Chlor, so deutete der negative Wert auf das Vorliegen eines Trichlorfluorens hin. Die für das Trichlorderivat durchgeführte Berechnung führte zu durchaus brauchbaren Werten. Eine Chlorbestimmung

---

[1]) Diese Annalen **422**, 220 (1921).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1236 und 2246 (1920).

[3]) Journ. chem. Soc. **43**, 170 (1883); vgl. auch Sieglitz, Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2072 (1921).

Digitized by Google

nach Beaubigny bestätigte den aus der optischen Untersuchung gezogenen Schluß.

I. 9,479 Proz. Trichlorfluoren in Chinolin:

Lösung: $d_4^{18,0°} = 1{,}1208$; $n_\alpha = 1{,}62420$, $n_D = 1{,}63242$, $n_\beta = 1{,}65541$, $n_\gamma = 1{,}67657$ bei 18,0°.

Lösungsmittel: $d_4^{17,6°} = 1{,}0956$; $n_\alpha = 1{,}62098$, $n_D = 1{,}62917$, $n_\beta = 1{,}65200$, $n_\gamma = 1{,}67302$ bei 17,6°.

II. 9,906 Proz. Trichlorfluoren in Chinolin:

Lösung: $d_4^{18,5°} = 1{,}1215$; $n_\alpha = 1{,}62408$, $n_D = 1{,}63230$, $n_\beta = 1{,}65525$, $n_\gamma = 1{,}67652$ bei 18,5°.

Lösungsmittel: Konstanten wie bei I.

III. 9,735 Proz. Trichlorfluoren in Chinolin;

Lösung: $d_4^{11,6°} = 1{,}1267$; $n_\alpha = 1{,}62741$, $n_D = 1{,}63567$ $n_\beta = 1{,}65885$, $n_\gamma = 1{,}68020$ bei 11,6°.

Lösungsmittel: $d_4^{11,5°} = 1{,}1005$; $n_\alpha = 1{,}62384$, $n_D = 1{,}63212$, $n_\beta = 1{,}65511$, $n_\gamma = 1{,}67619$ bei 11,5°.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_6Cl_2|^=_6$:		62,09	62,57	1,55	2,50
Gef.:	I.	60,77	61,38	2,39	3,97
	II.	60,79	61,42	2,40	4,06
	III.	60,84	61,38	2,35	4,04
EM (Mittel)		− 1,26	− 1,17	+ 0,84	+ 1,51
EΣ	„	− 0,54	− 0,50	+ 54%	+ 59%

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{13}H_7Cl_3|^=_6$:		66,93	67,43	1,63	2,64
Gef.:	I.	69,68	70,38	2,74	4,55
	II.	69,70	70,43	2,75	4,67
	III.	69,76	70,38	2,69	4,63
EM (Mittel)		+ 2,79	+ 2,98	+ 1,09	+ 1,99
EΣ	„	+ 1,03	+ 1,10	+ 67%	+ 75%

0,1256 g Subst.: 14,01 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{13}H_7Cl_3$ Ber. Cl 39,5 $C_{13}H_6Cl_2$ Ber. Cl 30,2
Gef. „ 39,6.

Digitized by Google

Tabelle XII: *Verbindungen mit zwei Benzolkernen*

Nr.	Name	Gehalt %	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_a^t	
1	Diphenylmethan . . .	17,968	$C_{13}H_{12}\|^{=}_{6}$	168,10	15,6°	1,0820	1,61329	1,6
2	Chinolin	100	—	—	15,7°	1,0974	1,62162	1,6
3	m-Methylstilben . . .	13,297	$C_{15}H_{14}\|^{=}_{7}$	194,11	14,7°	1,0879	1,62611	1,6
4	Chinolin	100	—	—	14,5°	1,0982	1,62183	1,6
5	Diphenyl	17,311	$C_{12}H_{10}\|^{=}_{6}$	154,08	13,1°	1,0891	1,62138	1,6
6	Chinolin	100	—	—	13,4°	1,0992	1,62293	1,6
7	Biphenylenoxyd . . .	12,824	$C_{12}H_8O^{\prime}\|^{=}_{6}$	168,06	13,6°	1,1063	1,62467	1,6
8	Chinolin	100	—	—	13,5°	1,0989	1,62254	1,6
9	Fluoren	9,171	$C_{13}H_{10}\|^{=}_{6}$	166,08	16,8°	1,0954	1,62265	1,6
10	Chinolin	100	—	—	16,7°	1,0965	1,62106	1,6
11	2,7-Dibromfluoren . .	9,532	$C_{13}H_8Br_2\|^{=}_{6}$	323,90	26,8°	1,1287	1,62135	1,6
12	Chinolin	100	—	—	27,2°	1,0878	1,61646	1,6
13	2,7-Dimbromfluoren .	9,201	$C_{13}H_8B_2\|^{=}_{6}$	323,90	24,1°	1,1293	1,62257	1,6
14	„ .	10,776	„	323,90	26,0°	1,1351	1,62255	1,6
15	Chinolin	100	—	—	22,9°	1,0913	1,61863	1,6
16	2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren	10,013	$C_{14}H_{10}Br_2\|^{=}_{6}$	337,92	13,7°	1,1391	1,62729	1,6
17	2,7-Dibrom-9-methyl-fluoren	17,244	„	337,92	13,8°	1,1699	1,63059	1,6
18	Chinolin	100	—	—	13,8°	1,0985	1,62293	1,6
19	2,7-Dibrom-9-äthyl-fluoren	100	$C_{15}H_{12}Br_2\|^{=}_{6}$	351,93	99,6°	1,5403	1,63534	1,6
20	2,7-Dibromfluoren-9-essigsäureäthylester .	100	$C_{17}H_{14}O^{\prime\prime}O^{\bullet}Br_2\|^{=}_{6}$	409,95	99,8°	1,5121	1,60527	1,6
21	2,7-Dibromfluoren-9-essigsäureäthylester .	16,726	„	409,95	13,3°	1,1606	1,62518	1,6
22	Chinolin	100	—	—	13,4°	1,0990	1,62311	1,6
23	Fluorenon[1]	10,846	$C_{13}H_8O^{\prime\prime}\|^{=}_{6}$	180,06	16,9°	1,1056	1,62504	1,6
24	Phenanthren	10,653	$C_{14}H_{10}\|^{=}_{7}$	178,08	15,7°	1,0997	1,62893	1,6
25	„	25,995	„	178,08	15,7°	1,1032	1,63939	1,6
26	Chinolin	100	—	—	15,6°	1,0972	1,62171	1,6
27	Phenanthren[2] . . .	100	$C_{14}H_{10}\|^{=}_{7}$	178,08	$d_4^{181,1}$=1,0412		$n_\alpha^{180,6}$= 1,6	
28	9-Äthylphenanthren[3] .	100	$C_{16}H_{14}\|^{=}_{7}$	206,11	77,5°	1,0603	1,64834	1,6

[1]) Chinolinkonstanten Nr. 10. [2]) Vgl. Anm. 1, S. 194.

[3]) Bestimmung von Adelheid Frühling (Diss. Marburg 1920) an ein

Digitized by Google

rschiedener Verknüpfung, rein und in Chinolin gelöst.

	n_γ^t	M_α		M_D		$M_\beta - M_\alpha$		$M_\gamma - M_\alpha$		EM_α	EM_D	$E(M_\beta - M_\alpha)$	$E(M_\gamma - M_\alpha)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
43	1,66197	54,59	54,90	55,03	55,32	1,42	1,63	2,28	2,66	+0,31	+0,29	+0,21	+0,38
76	1,67378	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	—	63,29	69,24	63,80	70,29	1,66	4,04	2,65	—	+5,95	+6,49	+2,38	—
01	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
03	1,67277	49,99	51,48	50,41	52,02	1,35	1,97	2,17	3,22	+1,49	+1,61	+0,62	+1,05
90	1,67500	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
28	1,67774	49,45	52,23	49,86	52,86	1,32	2,21	2,13	3,73	+2,78	+3,00	+0,89	+1,60
74	1,67475	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
95	1,67501	52,41	55,04	52,83	55,67	1,38	2,26	2,22	3,69	+2,63	+2,84	+0,88	+1,47
17	1,67322	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
50	—	67,59	71,23	68,11	72,17	1,73	3,01	2,81	—	+3,64	+4,06	+1,28	—
18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
96	1,67527	67,59	71,55	68,11	72,36	1,73	3,17	2,81	5,25	+3,96	+4,25	+1,44	+2,44
98	1,67522	67,59	71,52	68,11	72,29	1,73	3,14	2,81	5,11	+3,93	+4,18	+1,41	+2,30
54	1,67041	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
91	1,68044	72,19	75,73	72,73	76,74	1,80	3,24	2,92	5,51	+3,54	+4,01	+1,44	+2,59
54	1,68427	72,19	75,90	72,73	76,71	1,80	3,18	2,92	5,41	+3,71	+3,98	+1,38	+2,49
09	1,67515	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
51	—	76,78	81,84	77,35	82,75	1,87	3,46	3,03	—	+5,06	+5,40	+1,59	—
31	1,65429	87,62	93,41	88,24	94,37	2,04	3,64	3,30	5,99	+5,79	+6,13	+1,60	+2,69
36	1,67746	87,62	92,12	88,24	93,06	2,04	3,52	3,30	5,86	+4,50	+4,82	+1,48	+2,56
29	1,67540	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0	—	52,41	56,07	52,84	56,81	1,39	2,68	2,24	—	+3,66	+3,97	+1,29	—
19	1,68330	56,51	60,89	56,98	61,72	1,54	2,93	2,48	4,96	+4,38	+4,74	+1,39	+2,48
14	1,69679	56,51	60,90	56,98	61,66	1,54	2,88	2,48	4,87	+4,39	+4,68	+1,34	+2,39
14	1,67383	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
=	1,65671	56,51	62,09	56,98	62,80	1,54	—	2,48	—	+3,13	+3,27	—	—
8	—	65,70	70,76	66,22	71,61	1,68	3,19	2,71	—	+5,06	+5,39	+1,51	—

Herrn Prof. Pschorr zur Verfügung gestellten Präparat vom Schmelzp. 62°.

Digitized by Google

Da, wie schon erwähnt, der beobachtete $E\Sigma_D^{20°}$-Wert für das Trichlorfluoren kleiner ist als der normalerweise für das 2,7-Dichlorfluoren zu erwartende Wert, muß das dritte Chloratom wahrscheinlich auch in einen der beiden äußeren Kerne des Fluorens eingetreten sein. Bei Eintritt in die 9-Stellung wäre ein weiteres Sinken der spezifischen Exaltation des 2,7-Dichlorfluorens nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu erwarten. Wegen der relativ kleinen Unterschiede der in Frage kommenden Exaltationen bedarf diese vorläufige Vermutung über die Eintrittsstelle des dritten Chloratoms natürlich ganz besonders des chemischen Beweises, der durch die Oxydation zum entsprechenden gechlorten Fluorenon leicht ausführbar ist. Hodgkinson und Matthews[1]) wollen zwar durch Oxydation ein Dichlorfluoren erhalten haben, geben aber auch hier keine Beleganalyse an. Von dieser chemischen Untersuchung des Trichlorfluorens wurde vorläufig abgesehen.[2])

Das gesamte *Beobachtungsmaterial* ist in Tabelle XII wiedergegeben.

IV. Anthracenderivate.

Anthracen, Schmelzp. 213°, stark fluoreszierendes Präparat. *Dihydroanthracen*, Schmelzp. 108°. *α-Methylanthracen*[3]), Schmelzpunkt 85—86°. *β-Methylanthracen*, Schmelzp. 207°.

9-Alkylanthracene: Diese Derivate wurden nach einem Verfahren, über das ich später mit F. Branscheid berichten werde, durch Einwirkung der entsprechenden Alkylmagnesiumbromide

---

[1]) A. a. O.

[2]) Nach Niederschrift dieser Arbeit erhielt ich von Herrn Dr. Sieglitz die Mitteilung, daß nach seiner Ansicht bei der Chlorierung des Fluorens tatsächlich zunächst das 2,7-Dichlorfluoren entsteht, daß aber die Chlorierung sehr leicht weiter geht zu dem vorliegenden Trichlorfluoren von fast gleichem Schmelzpunkt. Herr Dr. Sieglitz wird diese Verhältnisse eingehender untersuchen.

[3]) Journ. prakt. Chem. 83, 203 (1911).

Digitized by Google

auf Anthron erhalten.[1]) Zur Reinigung wurden die Rohprodukte zunächst im Vakuum über Natrium destilliert und dann umkrystallisiert.

9-Methylanthracen: Aus Methylalkohol schwach gelblichgrüne Nädelchen vom Schmelzp. 79—80°. *9-Äthylanthracen*, Schmelzp. 59°. *9-i-Amylanthracen*, Schmelzp. 61°.

Äthyl-hydroanthranol.

Von F. Branscheid und mir aus Anthron und Äthylmagnesiumbromid dargestellt. Derbe, farblose Krystalle aus einem Gemisch von Petroläther und Benzol. Schmelzp. 78°. Die Verbindung spaltet schon im Vakuum über Schwefelsäure bei Zimmertemperatur Wasser ab unter Bildung von 9-Äthylanthracen. Lösungen des reinen 9-Äthylhydroanthranols zeigen keine Fluoreszenz, die nach der Liebermannschen Regel nur bei echten Anthracenderivaten beobachtet wird und bei Derivaten des ms-Dihydroanthracens nicht auftritt.

α-Chloranthracen, Schmelzp. 81—82°. *β-Chloranthracen*, Schmelzpunkt 217—218°. *9-Chloranthracen*, Schmelzp. 106°. *Anthranolmethyläther*, Schmelzp. 94—95°. *1-Methyl-4-chloranthracen*, Schmelzpunkt 113—114°. *9-Äthyl-10-chloranthracen*: Die Verbindung wurde von F. Branscheid und mir aus 9-Äthylanthracen durch Chorieren mit der berechneten Menge Chlor gewonnen. Schwach gelbgrüne Nadeln aus Methylalkohol vom Schmelzp. 111°.

1,4-Dichloranthracen, Schmelzp. 179—180°. *9,10-Dichloranthracen*, Schmelzp. 210°. *1,5-Dichloranthracen*, Schmelzp. 185°. *9,10-Dibromanthracen*, Schmelzp. 220°.

Das gesamte *Beobachtungsmaterial* ist in Tabelle XIII wiedergegeben.

[1]) Unabhängig von mir hat auch Herr Dr. A. Sieglitz die Einwirkung Grignardscher Verbindungen auf Anthron untersucht. Private Mitteilung. Wir werden unsere Resultate später gleichzeitig veröffentlichen.

Digitized by Google

Tabelle XIII: *Anthracenderivate*

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_β^t
1	Anthracen	9,822	$C_{14}H_{10}$	178,08	99,5°	1,0325	1,59263	1,60
2	Chinolin	100	—	—	99,4°	1,0306	1,58325	1,59
3	Anthracen	10,950	$C_{14}H_{10}$	178,08	99,5°	1,0335	1,59358	1,60
4	Chinolin	100	—	—	99,4°	1,0308	1,58312	1,59
5	ms-Dihydroanthracen	13,749	$C_{14}H_{12}$	180,10	17,2°	1,0946	1,61986	1,62
6	„	18,578	„	180,10	17,0°	1,0944	1,61936	1,62
7	Chinolin	100	—	—	17,3°	1,0959	1,62093	1,62
8	α-Methylanthracen	100	$C_{15}H_{12}$	192,10	99,4°	1,0471	1,66692	1,68
9	„	9,213	„	192,10	15,3°	1,0975	1,62968	1,63
10	„	17,059	„	192,10	15,1°	1,0978	1,63634	1,64
11	Chinolin	100	—	—	15,6°	1,0973	1,62165	1,63
12	α-Methylanthracen	16,901	$C_{15}H_{12}$	192,10	14,4°	1,0983	1,63655	1,64
13	Chinolin	100	—	—	14,5°	1,0980	1,62205	1,63
14	β-Methylanthracen	8,604	$C_{15}H_{12}$	192,10	99,6°	1,0303	1,59024	1,59
15	Chinolin	100	—	—	99,5°	1,0310	1,58322	1,59
16	β-Methylanthracen	9,409	$C_{15}H_{12}$	192,10	99,3°	1,0307	1,59098	1,59
17	Chinolin	100	—	—	99,1°	1,0308	1,58303	1,59
18	9-Methylanthracen	100	$C_{15}H_{12}$	192,10	99,4°	1,0657	1,68166	1,69
19	„	9,851	„	192,10	14,7°	1,0997	1,63140	1,64
20	Chinolin	100	—	—	14,9°	1,0980	1,62192	1,63
21	9-Methylanthracen	10,518	$C_{15}H_{12}$	192,10	16,7°	1,0987	1,63108	1,64
21a	Chinolin	100	—	—	17,0°	1,0964	1,62097	1,63
22	9-Äthylanthracen	100	$C_{16}H_{14}$	206,11	99,2°	1,0413	1,66282	1,67
23	9-i-Amylanthracen	100	$C_{19}H_{20}$	248,16	99,4°	0,9812	1,61423	1,62
24	Äthylhydroanthranol	18,203	$C_{16}H_{16}O$	224,13	16,8°	1,1041	1,61893	1,62
25	Chinolin	100	—	—	17,0°	1,0962	1,62103	1,63
26	Äthylhydroanthranol	24,909	$C_{16}H_{16}O$	224,13	16,2°	1,1073	1,61825	1,62
27	Chinolin	100	—	—	16,3°	1,0966	1,62149	1,63
28	α-Chloranthracen	100	$C_{14}H_9Cl$	212,53	99,5°	1,1707	1,68216	1,69
29	„	13,790	„	212,53	18,8°	1,1111	1,63249	1,64
30	Chinolin	100	—	—	18,9°	1,0947	1,62009	1,63
31	α-Chloranthracen [1])	19,448	$C_{14}H_9Cl$	212,53	16,7°	1,1194	1,63859	1,64
32	„	11,891	„	212,53	99,7°	1,0452	1,59390	1,60
33	Chinolin	100	—	—	100,3°	1,0302	1,58276	1,59

[1]) Chinolinkonstanten Nr. 25.

Digitized by Google

ein und in Chinolin gelöst.

n_β^t	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
434	—	56,51	64,36	56,98	65,44	1,54	4,18	2,48	—	+7,85	+8,46	+2,64	—
236	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
553	—	56,51	64,05	56,98	65,07	1,54	4,21	2,48	—	+7,54	+8,09	+2,67	—
212	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
974	1,66991	57,00	57,63	57,45	58,15	1,45	1,78	2,34	2,90	+0,63	+0,70	+0,33	+0,56
912	1,66910	57,00	57,60	57,45	58,15	1,45	1,80	2,34	2,95	+0,60	+0,70	+0,35	+0,61
199	1,67300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
106	—	61,10	68,28	61,60	69,35	1,61	4,26	2,60	—	+7,18	+7,75	+2,65	—
327	1,68738	61,10	68,39	61,60	69,43	1,61	4,36	2,60	8,36	+7,29	+7,83	+2,75	+5,76
322	1,69883	61,10	68,25	61,60	69,39	1,61	4,44	2,60	8,36	+7,15	+7,79	+2,83	+5,76
175	1,67378	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
389	1,69920	61,10	68,29	61,60	69,37	1,61	4,38	2,60	8,40	+7,19	+7,77	+2,77	+5,80
222	1,67426	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	61,10	69,85	61,60	71,17	1,61	—	2,60	—	+8,75	+9,57	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
81	—	61,10	69,71	61,60	70,75	1,61	4,40	2,60	—	+8,61	+9,15	+2,79	—
08	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
75	—	61,10	68,25	61,60	69,35	1,61	4,50	2,60	—	+7,15	+7,75	+2,89	—
68	1,69093	61,10	68,23	61,60	69,39	1,61	4,69	2,60	9,34	+7,13	+7,79	+3,08	+6,74
01	1,67408	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54	1,69096	61,10	67,98	61,60	69,16	1,61	4,69	2,60	9,28	+6,88	+7,56	+3,08	+6,68
98	1,67300	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
45	—	65,70	73,32	66,22	74,47	1,68	4,73	2,71	—	+7,62	+8,25	+3,05	—
23	—	79,49	88,18	80,07	89,45	1,89	5,21	3,05	—	+8,69	+9,38	+3,32	—
93	—	67,72	68,02	68,21	68,49	1,60	1,71	2,58	—	+0,30	+0,28	+0,11	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	1,66527?	67,72	67,95	68,21	68,43	1,60	1,82	2,58	2,79	+0,23	+0,22	+0,22	+0,21
98	1,67359	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	—	61,35	68,77	61,85	69,85	1,62	4,31	2,62	—	+7,42	+8,00	+2,69	—
99	1,69254	61,35	68,67	61,85	69,79	1,62	4,40	2,62	8,52	+7,32	+7,94	+2,78	+5,90
4	1,67209	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1,70234	61,35	68,65	61,85	69,75	1,62	4,42	2,62	8,52	+7,30	+7,90	+2,80	+5,90
1	—	61,35	69,46	61,85	70,60	1,62	4,54	2,62	—	+8,11	+8,75	+2,92	—
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Tabelle XIII

Nr.	Name	% Gehalt	Bruttoformel	Mol.-Gew.	t	d_4^t	n_α^t	n_j^t
34	β-Chloranthracen	9,258	$C_{14}H_9Cl$	212,53	99,6°	1,0422	1,59180	1,60
35	Chinolin	100	—	—	99,7°	1,0305	1,58294	1,59
36	β-Chloranthracen	10,346	$C_{14}H_9Cl$	212,53	99,7°	1,0435	1,59286	1,60
37	Chinolin	100	—	—	99,7°	1,0308	1,58330	1,59
38	9-Chloranthracen	11,713	$C_{14}H_9Cl$	212,53	14,4°	1,1139	1,63323	1,64
39	Chinolin	100	—	—	14,4°	1,0985	1,62237	1,63
40	9-Chloranthracen	12,214	$C_{14}H_9Cl$	212,53	14,1°	1,1148	1,63413	1,64
41	Chinolin	100	—	—	14,1°	1,0984	1,62253	1,63
42	Anthranolmethyläther	100	$C_{15}H_{12}O$	208,10	99,3°	1,0941	1,66449	1,67
43	„	10,801	„	208,10	17,2°	1,1014	1,62942	1,63
44	„	17,879	„	208,10	17,2°	1,1050	1,63481	1,64
45	Chinolin	100	—	—	17,2°	1,0960	1,62119	1,63
46	1-Methyl-4-chlor-anthracen	13,007	$C_{15}H_{11}Cl$	226,55	17,2°	1,1108	1,63082	1,6
47	„	16,596	„	226,55	17,2°	1,1152	1,63342	1,6
48	Chinolin	100	—	—	17,2°	1,0959	1,62101	1,6
49	9-Äthyl-10-chlor-anthracen	11,080	$C_{14}H_{13}Cl$	240,56	14,2°	1,1107	1,63167	1,6
50	Chinolin	100	—	—	14,2°	1,0981	1,62254	1,6
51	9-Äthyl-10-chlor-anthracen	10,527	$C_{14}H_{13}Cl$	240,56	12,6°	1,1112	1,63196	1,6
52	Chinolin	100	—	—	13,0°	1,0993	1,62311	1,6
53	1,4-Dichloranthracen	9,678	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,0°	1,0510	1,59179	1,6
54	Chinolin	100	—	—	99,0°	1,0310	1,58348	1,5
55	1,4 Dichloranthracen	9,064	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,2°	1,0498	1,59115	1,5
56	Chinolin	100	—	—	99,1°	1,0311	1,58343	1,5
57	ms-Dichloranthracen	9,828	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,2°	1,0535	1,59285	1,6
58	Chinolin	100	—	—	99,3°	1,0311	1,58307	1,5
59	ms-Dichloranthracen	9,972	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,3°	1,0535	1,59307	1,6
60	Chinolin	100	—	—	99,3°	1,0310	1,58321	1,5
61	1,5-Dichloranthracen	8,278	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,3°	1,0477	1,59047	1,5
62	Chinolin	100	—	—	99,3°	1,0305	1,58334	1,5
63	1,5-Dichloranthracen	10,255	$C_{14}H_8Cl_2$	246,98	99,4°	1,0520	1,59212	1,6
64	Chinolin	100	—	—	99,4°	1,0308	1,58322	1,5
65	ms-Dibromanthracen	9,114	$C_{14}H_8Br_2$	335,90	99,7°	1,0697	1,59240	1,6
66	Chinolin	100	—	—	99,6°	1,0310	1,58326	1,5
67	ms-Dibromanthracen	9,776	$C_{14}H_8Br_2$	335,90	99,6°	1,0724	1,59304	1,6
68	Chinolin	100	—	—	99,5°	1,0309	1,58331	1,5

Digitized by Google

(Fortsetzung).

n_β^t	n_γ^t	M_a		M_D		$M_\beta - M_a$		$M_\gamma - M_a$		EM_a	EM_D	$E(M_\beta - M_a)$	$E(M_\gamma - M_a)$
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
2301	—	61,35	69,69	61,85	70,84	1,62	4,38	2,62	—	+8,34	+8,99	+2,76	—
1198	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2426	—	61,35	69,60	61,85	70,71	1,62	4,36	2,62	—	+8,25	+8,86	+2,74	—
1234	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6787	1,69370	61,35	68,12	61,85	69,43	1,62	4,67	2,62	9,41	+6,77	+7,58	+3,05	+6,79
5352	1,67458	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6895	1,69492	61,35	68,16	61,85	69,35	1,62	4,67	2,62	9,37	+6,81	+7,50	+3,05	+6,75
5369	1,67475	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2284	—	62,74	70,59	63,24	71,76	1,62	4,76	2,62	—	+7,85	+8,52	+3,14	—
3368	—	62,74	70,28	63,24	71,46	1,62	4,80	2,62	—	+7,54	+8,22	+3,18	—
7118	—	62,74	70,23	63,24	71,42	1,62	4,81	2,62	—	+7,49	+8,18	+3,19	—
5226	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3495	1,68997	65,94	72,16	66,47	73,33	1,70	4,55	2,73	8,79	+6,22	+6,86	+2,85	+6,06
1841	—	65,94	71,98	66,47	73,18	1,70	4,55	2,73	—	+6,04	+6,71	+2,85	—
1208	1,67313	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1643	—	70,54	77,34	71,08	78,67	1,77	5,61	2,85	—	+6,80	+7,59	+3,84	—
1369	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1651	—	70,54	77,56	71,08	78,86	1,77	5,51	—	—	+7,02	+7,78	+3,74	—
1438	1,67538	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1320	—	66,19	73,75	66,72	75,06	1,71	4,94	2,76	—	+7,56	+8,34	+3,23	—
1258	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1240	—	66,19	73,67	66,72	75,06	1,71	4,94	2,76	—	+7,48	+8,34	+3,23	—
1253	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1500	—	66,19	73,62	66,72	74,91	1,71	5,64	2,76	—	+7,43	+8,19	+3,93	—
1208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1527	—	66,19	73,75	66,72	75,18	1,71	5,65	2,76	—	+7,56	+8,46	+3,94	—
1221	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1141	—	66,19	73,70	66,72	75,01	1,71	4,82	2,76	—	+7,51	+8,29	+3,11	—
1240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1360	—	66,19	73,87	66,72	75,18	1,71	4,84	2,76	—	+7,68	+8,46	+3,13	—
1226	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1386	—	71,69	80,38	72,27	81,93	1,89	6,25	—	—	+8,69	+9,66	+4,36	—
1220	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1471	—	71,69	80,35	72,27	81,99	1,89	6,35	—	—	+8,66	+9,72	+4,46	—
1224	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Digitized by Google

II. Über spektrochemische Eigenart und Konstitution des Naphthalins, Anthracens, Phenanthrens und Fluorens;

von *K. von Auwers* und *F. Krollpfeiffer.*

Nachdem durch die voranstehende Arbeit die Lücken in der spektrochemischen Erforschung der mehrkernigen aromatischen Verbindungen zum großen Teil ausgefüllt sind, verfügt man nunmehr über ein genügend umfangreiches und sicheres Material, um sich bestimmte Vorstellungen über den Bau dieser Körper bilden zu können. Es soll dies zunächst an den Beispielen der in der Überschrift genannten Kohlenwasserstoffe gezeigt werden, jedoch sei gleich bemerkt, daß sich die Untersuchung der Phenanthrenderivate noch in den ersten Anfängen befindet und nur wegen der nahen Beziehungen des Phenanthrens zum Anthracen die bisherigen Ergebnisse bereits mit herangezogen werden.

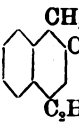
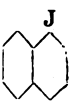
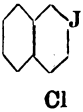
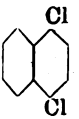
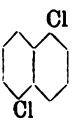
I. Naphthalin.

Die Grundlage unserer Betrachtungen über die Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs bilden, wie früher, die $E\Sigma$-Werte der Naphthalinderivate. Es wäre erwünscht, das gesamte ältere und neuere Material in einer Tabelle wiedergeben zu können, doch haben wir aus Gründen der Raumersparnis davon abgesehen und in die folgende Übersicht nur einzelne der früher untersuchten Verbindungen aufgenommen, die als Vergleichssubstanzen unentbehrlich waren.

Die Einrichtung der Tabelle ist die gleiche wie die der früheren, nur ist eine Spalte für den Prozentgehalt der untersuchten Substanzen hinzugekommen. Die Zahlen sind aus dem Beobachtungsmaterial der voranstehenden Arbeit abgeleitet. Die Werte für $d_4^{20°}$ und $n_D^{20°}$ sind nur für homogene Substanzen berechnet, und nur dann, wenn es aus Beobachtungen bei Zimmertemperatur geschehen konnte. Das Lösungsmittel war in allen Fällen *Chinolin.*

Digitized by Google

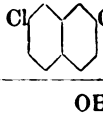
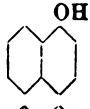
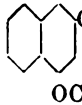
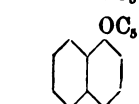
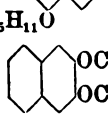
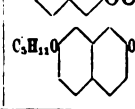
Tabelle I: *Naphthalinderivate.*[1])

Formel	% Gehalt	t	E Σ_a	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_a$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	d_4^{20}	n_D^{20}	E Σ_D^{20}
	100	*99°*	*+2,06*	*+2,16*	*+59%*	*+63%*	—	—	*+1,9*
	100	15,4°	+1,51	+1,60	+60%	+65%	0,997	1,599	+1,6
	100	13,1°	+1,46	+1,55	+62%	+67%	1,002	1,603	+1,6
	100	13,1°	+1,39	+1,48	+60%	+66%	0,992	1,594	+1,5
	100	13,3°	+1,53	+1,63	+63%	+68%	0,981	1,589	+1,6
	100	14,0°	+0,76	+0,82	+45%	—	1,738	1,703	+0,8
	100	99,4°	+1,29	+1,36	+54%	—	—	—	+1,1
	*100*	*75,9°*	*+0,97*	*+1,04*	*+61%*	*+66%*	—	—	*+0,8*
	14,297	15,0°	+0,86	+0,92	+56%	+62%	—	—	+0,9
	8,541	15,8°	+0,81	+0,85	+57%	+58%	—	—	+0,9
	9,835	15,6°	+0,81	+0,92	+61%	+63%	—	—	

[1]) Die *kursiv* gedruckten Werte sind der Arbeit von Auwers und Frühling, diese Annalen 422, 200ff, (1921) entnommen.

Digitized by Google

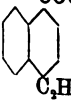
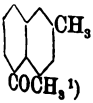
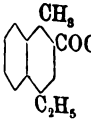
Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma$
10		100	99,8°	+1,14	+1,22	+66%	+63%	—	—	+0,
		10,086	17,4°	+0,93	+1,0	+64%	+62%	—	—	+1,
		38,683	17,4°	+0,92	+1,01	+63%	+69%	—	—	
11		*100*	*48,5°*	*+1,03*	*+1,11*	*+58%*	*+64%*	*1,349*	*1,646*	*+1,*
12		100	99,5°	+1,30	+1,38	+60%	+62%	—	—	+1,
13		9,984	15,9°	+1,27	+1,28	+52%	+57%	—	—	+1,
		10,510	15,9°	+1,21	+1,27	+53%	+59%	—	—	
14		100	99,3°	+2,01	+2,11	+70%	—	—	—	+1,
		10,971	19,9°	+1,96	+2,12	+85%	—	—	—	+2,
15		9,811	18,6°	+1,96	+2,13	+82%	+93%	—	—	+2,
		15,571	18,6°	+2,03	+2,17	+80%	+92%	—	—	
16		100	99,5°	+1,51	+1,57	—	—	—	—	+1,8
		100	5,6°	+1,18	+1,24	—	—	0,991	1,541	
17		100	99,9°	+1,66	+1,75	+73%	—	—	—	+1,5
18		100	*19,2°*	*+1,49*	*+1,58*	*+67%*	—	*0,991*	*1,545*	*+1,6*
19		100	*99,6°*	*+1,90*	*+1,98*	*+72%*	—	—	—	*+1,7*
20		100	19,3°	+2,10	+2,28	+103%	+120%	1,148	1,654	+2,3[1]

[1]) Bestimmung von Hrn. Dr. K. Ziegler.

Digitized by Google

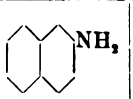
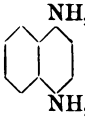
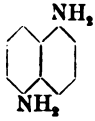
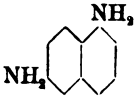
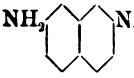
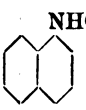
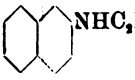
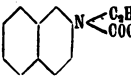
Tabelle I (Fortsetzung).

Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_D^{20}$
	100	99,4°	+2,81	+2,93	+111%	—	—	—	+2,6
	100	38,2°	+2,15	+2,32	+112%	+130%	1,143	1,654	+2,3
	100	*41,5°*	*+2,47*	*+2,69*	*+148%*	—	*1,207*	*1,664*	*+2,6*
	100	21,5°	+1,72	+1,85	+ 80%	+ 84%	1,119	1,629	+1,8
	100	16,1°	+1,80	+1,93	+ 90%	+102%	1,101	1,625	+1,9
	100	15,7°	+1,67	+1,80	+ 88%	+101%	1,088	1,618	+1,8
 (?)	100	13,3°	+1,87	+2,01	+ 90%	+102%	1,082	1,621	+2,0
	100	15,1°	+1,72	+1,85	+ 86%	+ 97%	1,069	1,610	+1,9
	100	51,2°	+2,32	+2,49	+ 99%	—	1,131	1,684	+2,4
	100	54,0°	+2,38	+2,55	+100%	—	1,131	1,685	
	9,494	20,4°	+2,66	+2,85	+117%	+150%	—	—	+2,9
	9,954	19,6°	+2,69	+2,89	+118%	+145%	—	—	
	17,358	20,4°	+2,65	+2,87	+120%	+148%	—	—	

[1]) Ob der Acetylrest in α_3- oder α_4-Stellung steht, ist ungewiß.

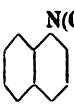
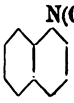
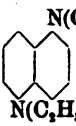
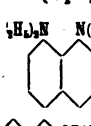
Digitized by Google

Tabelle I (Fortsetzung).

Nr.	Formel	% Gehalt	t	E Σ_a	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_a$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	d_4^{20}	n_D^{20}	E.
30		9,548	22,8°	+3,16	+3,36	+122%	+146%	—	—	+
		15,315	22,8°	+3,07	+3,30	+123%	+146%	—	—	
		10,682	22,9°	+3,00	+3,24	+129%	—	—	—	
		16,808	22,9°	+3,00	+3,25	+123%	—	—	—	
31		11,352	17,8°	—	+3,45	—	—	—	—	+
32		8,408	13,8°	+3,45	+3,81	+198%	—	—	—	+
		9,646	14,4°	+3,52	+3,83	+193%	—	—	—	
33		100	99,4°	+2,74	+2,99	—	—	—	—	+
		9,125	19,2°	+2,98	+3,32	+176%	—	—	—	+
		28,692	19,2°	+2,91	+3,17	+163%	—	—	—	
34		100	99,4°	+3,10	+3,34	+132%	—	—	—	+
		10,189	19,3°	+3,50	+3,83	+170%	—	—	—	+
		14,498	19,3°	+3,50	+3,81	+164%	—	—	—	
35		7,476	26,0°	+3,79	+4,11	+159%	—	—	—	+
		8,029	27,2°	+3,62	+3,91	+157%	—	—	—	
36		9,581	12,5°	+3,59	+3,94	+161%	—	—	—	+
		9,652	17,0°	+3,72	+4,06	+163%	—	—	—	
37		100	15,1°	+2,14	+2,32	+110%	+135%	1,060	1,645	+
38		100	21,3°	+2,75	+2,95	+112%	+135%	1,056	1,655	+
		100	25,3°	+2,71	+2,90	+112%	+135%	1,057	1,654	
39		100	99,0°	+1,38	+1,42	+ 49%	—	—	—	+
		100	27,3°	+1,17	+1,20	+ 45%	—	1,096	1,598	
40		100	23,1°	+1,50	+1,54	+ 50%	+ 58%	1,092	1,605	+

Digitized by Google

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Formel	% Gehalt	t	E Σ_a	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_a$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	d_4^{20}	n_D^{20}	E Σ_D^{20}
	100	10,8°	+1,69	+1,82	+ 74%	+ 90%	1,038	1,622	+1,84[1]
	100	18,1°	+1,41	+1,51	+ 63%	+ 72%	1,005	1,593	+1,5
	100	53,2°	+2,94	+3,19	+127%	+159%	—	—	+3,0[2]
	100	21,6°	+2,47	+2,68	+123%	+157%	1,026	1,633	+2,7
	100	99,6°	+1,55	+1,65	+ 75%	+ 95%	—	—	+1,4
	100	26,8°	+1,29	+1,39	+ 72%	+ 91%	0,995	1,577	+1,4
	100	18,0°	+1,43	+1,58	+ 97%	+106%	1,014	1,594	+1,6
	100	99,3°	+2,14	+2,30	+101%	—	—	—	+2,0
	100	99,8°	+2,69	+2,89	+160%	—	—	—	+2,6
	100	18,6°	+2,61	+2,84	+142%	—	1,009	1,621	+2,5

[1]) Diese Werte sind aus Beobachtungen von W. H. Perkin sen., Journ. chem. Soc. **69**, 1234 (1896) berechnet. — Aus Bestimmungen von Friedländer, Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 3124 (1898) ergibt sich E $\Sigma_D^{20} = +1{,}85$.

[2]) Nach W. H. Perkin sen., a. a. O., S. 1235.

Digitized by Google

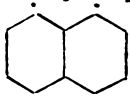
Aus den früheren Beobachtungen hatte sich im wesentlichen folgendes Bild von dem spektrochemischen Charakter der Naphthalingruppe ergeben:

1. Starke Erhöhungen der spezifischen Refraktion gehen bei diesen Körpern Hand in Hand mit Überschüssen der Dispersion, die im Vergleich dazu nur mäßig sind.

2. Eintritt von Alkylen, Halogenen, Alkoxylen und Carboxalkylen setzt in der Regel die Exaltationen des Brechungsvermögens herab, jedoch im allgemeinen nur wenig; auch die Exaltationen des Zerstreuungsvermögens werden durch jene Substituenten nur wenig beeinflußt, können aber bemerkenswerterweise dadurch in umgekehrter Weise verändert, d. h. gesteigert werden.

3. Halogene erweisen sich in dieser Gruppe spektrochemisch wirksamer als bei Benzolderivaten.

4. β-Derivate haben regelmäßig etwas kräftigere Exaltationen der spezifischen Refraktion als die isomeren α-Verbindungen.

Die neuen Versuche, bei denen auch der Einfluß stärker wirkender Substituenten, wie CHO, $CO.CH_3$, NH_2, NHR, NR_2 geprüft werden konnte, haben zunächst eine Bestätigung jener Regeln gebracht, wie eine Durchsicht der Tabelle ohne weiteres erkennen läßt. Sehr charakteristisch ist besonders die Wirkung des *Jods*, denn ein einziges Atom dieses Elementes in α- oder β-Stellung setzt die spezifische Exaltation $E\Sigma_D$ des Naphthalins von 1,9 g auf 0,8 bzw. 1,1 herab, d. h. ein Jodatom besitzt in diesem Fall etwa den gleichen Einfluß wie 2 Chloratome. Auch beim *Acenaphthen*, 

, das ein Biderivat des Naphthalins darstellt, ist diese starke Wirkung des Jods festgestellt worden[1]), während dieses Halogen das spektrochemische Verhalten von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe kaum beeinflußt. α-ständiges

[1]) Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 2993 (1913).

Digitized by Google

Jod vermag überdies allein von allen bisher untersuchten Substituenten auch die *Dispersion* des Naphthalins in merklicher Weise zu vermindern.

Im übrigen tritt bei den neuen Versuchen noch deutlicher die bemerkenswerte Erscheinung zutage, daß ein Substituent die spezifische Refraktion des Naphthalins unverändert lassen oder gar erniedrigen, gleichzeitig aber dessen Zertreuungsvermögen erhöhen kann. Beispiele hierfür bieten das *α-Naphthol* (Nr. 14) und einige *Äther zweiwertiger Naphthole* (Nr. 18 und 19), sämtliche untersuchten *Acetoderivate* (Nr. 24—28) und eine Reihe von *Basen* (Nr. 41, 45—48).

Im Zusammenhang damit steht die Tatsache, daß Gruppen, die in Verbindung mit Doppelbindungen kräftig exaltierend zu wirken pflegen, wie der Aldehydrest oder die Aminogruppe samt ihren Alkylderivaten, in der Naphthalinreihe das Brechungsvermögen weit weniger erhöhen als das Zerstreuungsvermögen. Es sei nur auf die in der Tabelle verzeichneten *Aldehyde* (Nr. 20—23) hingewiesen.

Diese Verhältnisse erscheinen zwar auf den ersten Blick auffallend, sind jedoch keineswegs unverständlich. Man hat nämlich häufig beobachtet, daß störende Substituenten, die in ein konjugiertes System treten, zwar die Exaltation des spezifischen Brechungsvermögens der Verbindung mehr oder weniger stark herabsetzen, deren Zerstreuungsvermögen aber wenig oder gar nicht berühren.

Im Naphthalin spielen, wie bereits früher ausgeführt wurde, die Substituenten eine Doppelrolle, denn einerseits drücken sie als störende Substituenten die Exaltationen herab, andererseits wirken sie selber exaltierend, indem sie die optische Neutralisation des ganzen Systems vermindern. Hinsichtlich des Brechungsvermögens halten sich nun offenbar bei den meisten Substituenten beide Einflüsse ziemlich die Wage, so daß die tatsächliche Wirkung gering ist: hinsichtlich des Zerstreuungsvermö-

Digitized by Google

gens fällt dagegen die deprimierende Wirkung entweder ganz weg oder ist nur schwach, so daß nur die positive Komponente zur Geltung kommt und die Dispersion infolgedessen wächst.

Der Hauptfortschritt, der gegen den Stand der früheren Arbeit erzielt worden ist, besteht aber darin, daß es nunmehr gelungen ist, eine größere Zahl von isomeren *Biderivaten* des Naphthalins optisch zu untersuchen, bei denen sich die Substituenten teils in einer Hälfte des Moleküls, teils verteilt in beiden befinden. Es läßt sich also jetzt feststellen, ob die *Art der Verteilung* der Substituenten einen bestimmten Einfluß auf das spektrochemische Verhalten der Isomeren ausübt.

Bei der Wichtigkeit, die nach den früheren Erörterungen diesem Punkt für die Frage nach dem Bau des Naphthalinmoleküls zukommt, muß auf ihn etwas näher eingegangen werden.

Wertvolles Material bieten hier zunächst die 6 isomeren *Dichlornaphthaline* der Tabelle (Nr. 8—13). Vergleicht man die Zahlen der letzten Spalte, die Werte von $E\Sigma_D^{20}$, oberflächlich miteinander, beispielsweise +0,8 (Nr. 8) und +1,3 (Nr. 13), so könnte man denken, daß dieser Unterschied davon herrühre, daß in der ersten Verbindung beide Chloratome in der gleichen, in der zweiten aber beide in verschiedenen Molekülhälften stehen. Dieser Schluß wäre aber voreilig, da er den Einfluß der α- und β-Stellung nicht berücksichtigt. Wie erwähnt, besitzen von isomeren Naphthalinderivaten die α-Verbindungen durchweg etwas niedrigere Exaltationen als die β-Substanzen. In der Tat findet man, daß sämtliche drei α,α-Dichlornaphthaline (Nr. 8—10) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Exaltationen besitzen. Ebenso stimmen die $E\Sigma$-Werte der beiden α,β-Derivate (Nr. 11 und 12) praktisch überein trotz der ungleichen Verteilung der Substituenten. Daß die β,β-Verbindung den größten Überschuß im Brechungsvermögen besitzt, entspricht der erwähnten Gesetzmäßigkeit. Die

Digitized by Google

Verteilung der Chloratome auf die beiden Kerne ist somit *ohne Einfluß* auf das optische Verhalten.

Genau das gleiche gilt für die *Diamyläther* von *Dioxynaphthalinen*, die untersucht wurden (Nr. 16—19). Auch bei diesen Substanzen steigen die Werte von $E\,\Sigma_D^{\alpha}$ allmählich von der α,α-Verbindung bis zu den β,β-Isomeren. Diese aber besitzen fast gleiche Exaltationen obwohl das eine Isomere die beiden $O.C_5H_{11}$-Gruppen nebeneinander im selben Kern enthält, während sie in dem anderen auf beide Kerne verteilt sind.

Etwas weniger durchsichtig sind die Verhältnisse bei den *basischen Derivaten* des Naphthalins. Zunächst stört hier der Umstand, daß sich bei diesen Verbindungen im Gegensatz zu allen sonstigen untersuchten Naphthalinabkömmlingen aus den Beobachtungen an homogenen Schmelzen nicht die gleichen Werte für $E\,\Sigma_D^{\alpha}$ ergeben, wie aus den Bestimmungen an Lösungen; vielmehr sind die letzteren um 0,5—0,8 höher. Wenn dies aber auch im einzelnen Vergleiche zwischen diesen Substanzen unsicher macht, so läßt doch die Gesamtheit der Beobachtungen an den 6 *Naphthylendiaminen* der Tabelle (Nr. 29—35) keinen Zweifel darüber, daß auch bei ihnen die Höhe der Exaltationen unabhängig ist von der Verteilung der Aminogruppen auf die Kerne. Denn die Schwankungen der Werte zwischen Isomeren mit ungleicher Verteilung der Substituenten sind nicht größer als zwischen Isomeren mit gleichartiger Verteilung, und die fast völlige Gleichheit der Exaltationen des β_1,β_2- und des β_1,β_4-Diaminonaphthalins wird kaum auf einem Zufall beruhen.

Beiläufig sei noch darauf hingewiesen, daß nach den gefundenen Werten wiederum die α,α-Verbindungen die kleinsten, die β,β-Isomeren die größten Exaltationen besitzen, ein Umstand, der für die Richtigkeit und Vergleichbarkeit dieser Zahlen spricht.

Dagegen scheinen die Beobachtungen an den *Tetraäthyl-naphthylendiaminen* (Nr. 45—50) den bisherigen Er-

Digitized by Google

gebnissen zum Teil zu widersprechen. Diese Substanzen sind die Tetraäthylderivate der 6 untersuchten Naphthylendiamine; sie wurden dargestellt, um an homogenen Schmelzen die an den Lösungen jener Diamine gewonnenen Ergebnisse nachprüfen zu können. Es ergab sich nun, daß zwar beim α_1,α_2- und α_1,α_3-Tetraäthyldiamin (Nr. 45 und 46) die Exaltationen praktisch gleich sind, die Verteilungsart der Substituenten also, wie gewöhnlich, bedeutungslos ist, daß aber im Gegensatz dazu die β_1,β_3- und die $\beta_1\beta_4$-Verbindung (Nr. 49 und 50) deutlich größere Überschüsse sowohl im Brechungs- wie im Zerstreuungsvermögen besitzen als das β_1,β_2-Derivat, so daß hier die Verteilung der Substituenten auf die Kerne eine Rolle zu spielen scheint.

Eine genauere Prüfung der Verhältnisse lehrt jedoch, daß der Grund für diese Verschiedenheit ein anderer ist. Schon Perkin sen.[1]) hat bei Gelegenheit seiner umfassenden Untersuchungen über die Molekularrotation organischer Verbindungen darauf hingewiesen, daß das *Dimethyl-o-toluidin* und das *Dimethyl-α-naphthylamin* im Gegensatz zu ihren Isomeren sich nicht nur in bezug auf ihre Rotation, sondern auch hinsichtlich Refraktion, Dispersion und Siedepunkt abnorm verhalten, wie überhaupt häufig Anomalien einer physikalischen Konstante von Unregelmäßigkeiten der anderen begleitet zu werden pflegen.[2]) Während eine Gruppe NR_2 in β-Stellung die Exaltationen des Naphthalins, wie zu erwarten war, kräftig steigert (Nr. 43 und 44), erhöht sie in α-Stellung das Zerstreuungsvermögen nur verhältnismäßig wenig und drückt die Überschüsse im Brechungsvermögen sogar ein wenig herab.

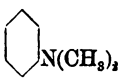
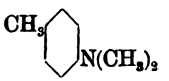
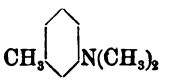
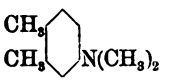
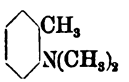
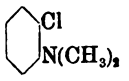
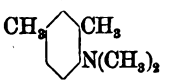
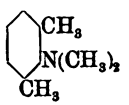
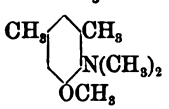
Daß es sich hier um eine Erscheinung allgemeinerer Art handelt, haben Ley und Pfeiffer[3]) nachgewiesen, denn sie konnten zeigen, daß ortho-substituierte aroma-

[1]) Journ. chem. Soc. 69, 1108, 1137ff. (1896).
[2]) Vgl. z. B. Auwers, diese Annalen 413, 291ff. (1916).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 54, 369 (1921).

Digitized by Google

tische Dialkylamine regelmäßig abnorm niedrige Molekular-Refraktionen und -Dispersionen besitzen; auch die Lichtabsorption dieser Substanzen und ihrer Komplexverbindungen mit Trinitrobenzol weicht von der ihrer Stammsubstanzen und Ortsisomeren in auffallender Weise ab.

Tabelle II: *Dimethyl-anilin und Substitutionsprodukte.*

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,06	+ 1,15	+ 48 %	+ 58 %
	+ 1,11	+ 1,17	+ 50 %	+ 62 %
	+ 1,09	+ 1,17	+ 47 %	+ 58 %
	+ 1,09	+ 1,17	+ 54 %	+ 61 %
	+ 0,35	+ 0,38	+ 22 %	+ 27 %
	+ 0,37	+ 0,39	+ 28 %	+ 34 %
	+ 0,50	+ 0,51	+ 19 %	+ 28 %
	+ 0,18	+ 0,19	+ 15 %	+ 25 %
	+ 0,22	+ 0,22	+ 16 %	+ 20 %[1])

Besonders deutlich werden die refraktometrischen Verhältnissen dieser Amine, wenn man nicht ihre Mol-

[1]) Auwers, Borsche und Weller, Ber. d. d. chem. Ges. 54, 1308 (1921).

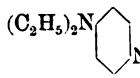
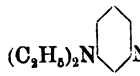
Digitized by Google

refraktionen, sondern ihre spezifischen Exaltationen miteinander vergleicht. Die vorhergehende Tabelle, die, mit Ausnahme der letzten Verbindung auf den Beobachtungen von Ley und Pfeiffer beruht, läßt die Sonderstellung der *ortho*-Derivate klar erkennen.

Da die Dialkyl-α-naphthylamine ihrer Struktur nach gleichfalls als *ortho*-Substitutionsprodukte von Dialkylanilinen aufgefaßt werden können, erklärt sich, daß ihre Exaltationen niedriger sind als die der β-Derivate.

Festzustellen war nur noch, ob auch eine zweite Dialkylaminogruppe als *ortho*-Substituent neben einer anderen den gleichen deprimierenden Einfluß ausübt wie sonstige Radikale. Daß dies tatsächlich der Fall ist, zeigt die folgende kleine Zusammenstellung:

Tabelle III: *Tetraäthylphenylendiamine.*

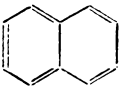
Formel	E Σ_α	E Σ_D	E $\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	E $\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
	+ 1,37	+ 1,45	+ 63 %	—
	+ 1,25	+ 1,34	+ 58 %	+ 70 %
	+ 0,54	+ 0,58	+ 32 %	+ 40 %

Betrachtet man unter Berücksichtigung der eben besprochenen Tatsachen nochmals die spektrochemischen Daten der 6 Diäthyl-naphthylendiamine, so erkennt man deren vollkommene Gesetzmäßigkeit. Die ersten 3 Substanzen (Nr. 45—47) haben niedrigere Exaltationen, weil sie infolge der α-Stellung ihrer Diäthylaminogruppen die Eigentümlichkeiten der *ortho*-substituierten Dialkylaniline zeigen müssen; ebenso die β_1,β_2-Verbindung (Nr. 48), weil sich ihre Substituenten in Nachbarstellung zueinander befinden. Beide deprimierende Einflüsse fehlen dagegen in den beiden letzten Substanzen (Nr. 49

Digitized by Google

und 50), diese sind daher wesentlich stärker exaltiert als die übrigen. Ob sich die basischen Gruppen nur in einem oder in beiden Kernen befinden, ist gleichgültig; in dieser Beziehung stimmen die Dichlornaphthaline, die Äther der zweiwertigen Naphthole und diese Basen überein.

Konstitution des Naphthalins.

In der Arbeit von Auwers und Frühling wurde dargelegt, daß von den nacheinander aufgestellten Naphthalinformeln nur das Symbol  mit dem spektrochemischen Verhalten des Naphthalins und seiner Derivate vereinbar sei, wobei diesem Schema eine doppelte Auslegung gegeben werden konnte: einmal durfte man in ihm ein einheitliches System von 5 untereinander konjugierten Doppelbindungen erblicken, dessen Charakter zwischen dem der Benzolderivate und der Olefine stehen mußte; oder man konnte es als eine Vereinigung eines echten Benzolrings mit einer ungesättigten cyclischen Seitenkette und dementsprechend als ein aromatisch-olefinisches Mischgebilde auffassen. Eine Entscheidung zwischen diesen beiden Möglichkeiten konnte auf Grund des damals vorliegenden spektrochemischen Beobachtungsmaterials nicht getroffen werden, und auch die chemischen Tatsachen gestatteten keinen zwingenden Schluß. Weiter wurde ausgeführt, daß eine Lösung dieser Frage von der spektrochemischen Untersuchung solcher Naphthalinabkömmlinge erhofft werden dürfe, die optisch wirksame Substituenten auf beide Molekülhälften verteilt enthielten. Ist nämlich das Naphthalin ein Benzol mit olefinischer Seitenkette, so müssen, wie damals dargelegt wurde, von isomeren Biderivaten diejenigen, in deren Molekülen die Substituenten auf beide Hälften verteilt sind, regelmäßig höhere Exaltationen besitzen als die, deren Substituenten sich nur in einer Molekülhälfte befinden.

Digitized by Google

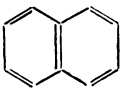
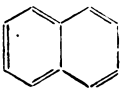
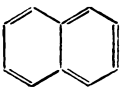
Die Versuche haben unzweideutig das Gegenteil ergeben. Mit einer Genauigkeit, wie sie größer nicht gewünscht werden kann, hat sich herausgestellt, daß die Art der Verteilung der Substituenten auf die Kerne ohne jeden Einfluß auf das spektrochemische Verhalten der Naphthalinderivate ist, daß vielmehr die vorhandenen Unterschiede, abgesehen von der Natur der Substituenten, lediglich davon abhängen, ob die Substitution in α- oder β-Stellung erfolgt ist. Diese Tatsache ist schlechterdings unvereinbar mit der Auffassung des Naphthalins als eines aromatisch-olefinischen Gebildes, denn es wäre unlogisch, annehmen zu wollen, daß derselbe Substitutionsvorgang in zwei verschiedenartigen Systemen genau die gleiche optische Wirkung hervorrufe. Gleiche Wirkung setzt vielmehr gleiche Ursache voraus; das heißt in diesem Fall, daß die beiden Hälften des Naphthalinmoleküls gleich gebaut sein müssen. Die Gesamtheit der spektrochemischen Beobachtungen beweist also, daß das Naphthalin ein einheitliches System darstellt, in dem die 4 α-Stellungen und die 4 β-Stellungen jeweils unter sich ebenso optisch gleichwertig sind, wie sie es chemisch sind, während zwischen α- und β-Stellungen gewisse Unterschiede sowohl chemischer wie spektrochemischer Art bestehen.

Soviel wir sehen können, gibt es in der Chemie des Naphthalins und seiner Derivate nichts, was der Einheitlichkeit seines Baues widerspräche, denn daß durch Anlagerung von Wasserstoff oder Halogen oder Ozon je nach den Versuchsbedingungen unsymmetrische Additionsprodukte entstehen können, verträgt sich durchaus mit jener Annahme, wie bereits früher bemerkt wurde und hier nicht nochmals dargelegt werden soll. Erneut sei dabei betont, daß die unmittelbare Entstehung von *Dekahydronaphthalin* bei der katalytischen Hydrierung unter milden Bedingungen mit besonderer Deutlichkeit gegen das Vorhandensein zweier verschiedenartiger Naphthalinhälften spricht.

Digitized by Google

Es fragt sich noch, durch welche Formel man die gewonnene Erkenntnis am besten zum Ausdruck bringen kann. v. Weinberg[1]) ist kürzlich nachdrücklich für die Erlenmeyersche Naphthalinformel eingetreten und erklärt auf Grund des chemischen Verhaltens gewisser heteronuclearer Biderivate des Naphthalins, daß die symmetrische, rein aromatische Struktur des Naphthalins als eine der am zuverlässigsten bewiesenen Tatsachen der organischen Chemie erscheine.

Hinsichtlich des symmetrischen Baues des Naphthalins stimmt, wie gezeigt, unsere Anschauung mit der v. Weinbergs überein, wogegen wir den Ausdruck „rein aromatische Natur", zumal in Verbindung mit der Erlenmeyerschen Formel, für mißverständlich halten. Daß zwischen analogen Benzol- und Naphthalinderivaten zum Teil charakteristische Unterschiede bestehen, ist allgemein bekannt, und v. Weinberg[2]) selber kommt bei seinen motochemischen Spekulationen zu dem Schluß, daß die Bewegungen der Kohlenstoffatome im Naphthalin andere sind wie im Benzol, wodurch bis zu einem gewissen Grad der chemische Charakter verändert werden muß. Man kann dies natürlich auch aus der Erlenmeyerschen Formel herauslesen, wenn man sich sagt, daß die beiden Kernen gemeinsame Doppelbindung nicht mit 2 Paaren von Doppelbindungen ein nach außen gleich neutralisiertes System bilden kann wie im Benzol mit einem Paar. Aber mit jener Formel ist nun einmal seit Jahrzehnten die Vorstellung zweier „echter Benzolkerne" verbunden, und darum erschien es zweckmäßiger, an Stelle des Symbols I das zweite zu wählen,

I.  II.  IIa. 

an dem man leichter erkennt, daß das Naphthalin ein Gebilde von anderem Sättigungs- oder Neutralisations-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 2168 (1921).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1506 (1919).

Digitized by Google

grad sein muß wie das Benzol. Daß dem wirklich so ist, geht aus der Spektrochemie der Naphthalinderivate ohne jeden Zweifel hervor. Unabhängig von allen theoretischen Vorstellungen lehren die Tatsachen, daß Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen überall da auftreten, wo wir es mit ungesättigten Verbindungen zu tun haben, und je mehr freie Valenz in irgendwelcher Form in einem Molekül vorhanden ist, um so stärker sind regelmäßig die Exaltationen. Während im Benzol die optische und chemische Neutralisation der Rest- oder Partialvalenzen den höchsten Grad erreicht hat, steht sie im Naphthalin auf einer mittleren Stufe; zwar sind die Exaltationen der Naphthalinderivate nicht entfernt so hoch, wie sie eine aliphatische Substanz mit 5 konjugierten Doppelbindungen aufweisen würde, aber sie sind doch im allgemeinen noch recht kräftig und beweisen, daß das Naphthalin in spektrochemischer Hinsicht durchaus verschieden ist vom Benzol. Dasselbe ergibt sich aus dem Studium der Substitutionsprodukte. Wenn der Eintritt des gleichen Substituenten verschiedene Wirkungen im Benzol und im Naphthalin auslöst wäre es wiederum unlogisch, trotzdem gleichartige Verhältnisse in beiden Kohlenwasserstoffen anzunehmen; auch hier ist wieder der einzige zulässige Schluß der, daß die Ungleichheit der Wirkung durch die Ungleichheit der Ursache bedingt ist. Die *Halogene*, um nur diese als Beispiel anzuführen, drücken die Exaltationen des Naphthalins stark herab, weil die Konjugationen dieser Verbindung noch einen gewissen Grad von „Aktivität" besitzen und daher auf „Störungen" in bekannter Weise reagieren. Im Benzol können dagegen die Halogene nur die vorhandene „Neutralisation" der Konjugationen mehr oder weniger vermindern, ihnen also etwas „Aktivität" zurückgeben, und steigern daher, wenn auch nur schwach, das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen der Stammsubstanz.

Um den vorhandenen Unterschied zwischen dem Valenzausgleich im Benzol und im Naphthalin zum Aus-

Digitized by Google

druck zu bringen, wurde in der ersten Arbeit das Naphthalin als ein einheitliches *hydroaromatisches* System von mittlerer Valenzneutralisation bezeichnet. Philologisch einwandfrei ist diese Ausdrucksweise selbstverständlich nicht, wenn ihr Sinn auch kaum verkannt werden kann. Sieht man das Benzol und seine Derivate als die Vertreter des reinsten chemischen Charakters an, so könnte man sie als „vollaromatische", das Naphthalin und ähnliche Verbindungen aber als „halbaromatische" Substanzen bezeichnen. Indessen erheben sich gegen eine derartige Scheidung naheliegende Bedenken; es wird daher genügen, wenn man an der Vorstellung festhält, daß der „aromatische Charakter" in den einzelnen cyclischen Verbindungen verschieden stark ausgeprägt ist, und das Naphthalin eine aromatische Verbindung niedrigerer Ordnung ist als das Benzol.

Der Einwand, daß Formel II der Gleichartigkeit beider Hälften des Naphthalinmoleküls nicht genügend Rechnung trägt, trifft nur dann zu, wenn man das Ganze als ein starres Gebilde mit unveränderlicher Lage der Doppelbindungen ansieht. Da aber jenes Symbol, wie mehrfach betont wurde, ein Ausdruck dafür sein soll, daß im Naphthalin ein in sich einheitliches System fortlaufend konjugierter Doppelbindungen vorliege, und ein solches System nach allem, was wir über die Natur mehrfach ungesättigter Verbindungen wissen, einen gewissen, vermutlich sogar recht beträchtlichen, Grad von Beweglichkeit besitzen wird, so wird man sich vorzustellen haben, daß das Naphthalinmolekül dauernd zwischen den beiden Lagen II und IIa hin und her pendelt, womit jeder Unterschied zwischen seinen Hälften aufhört. Bei den Derivaten des Naphthalins könnten die Doppelbindungen in bestimmter, von Natur und Ort des Substituenten abhängiger Lage festgehalten werden, eine Annahme, in der wir im Gegensatz zu v. Weinberg nichts Gewaltsames finden können, da es bei offenkettenförmigen und acyclischen Verbindungen nicht an Beispielen dafür

Digitized by Google

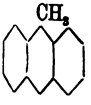
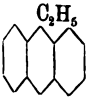
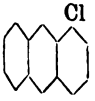
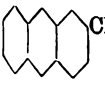
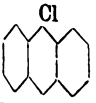
fehlt, daß Substituenten Wanderungen von Doppelbindungen veranlassen und deren Lage bestimmen. Doch soll auf diesen Punkt nicht näher eingegangen werden, da er für die hier behandelte Frage keine unmittelbare Bedeutung besitzt.

II. *Anthracen.*

Wir stellen zunächst wieder die $E\Sigma$-Werte der untersuchten Verbindungen zusammen, die aus dem in der voranstehenden Arbeit niedergelegten Beobachtungsmaterial berechnet worden sind. Dabei sei daran erinnert, daß die Molrefraktionen, die sich aus den Bestimmungen an Lösungen von Anthracenderivaten bei Zimmertemperatur ergeben, ungefähr mit den Werten übereinstimmen, die man bei der Untersuchung ihrer homogenen Schmelzen bei etwa 100° erhält. Das erschwert etwas den Vergleich der unter verschiedenen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse. Um die Verhältnisse möglichst klar darzustellen, geben wir in der folgenden Tabelle IV erstens unter $E\Sigma_D^{z^0}$ die Werte, die sich aus den Beobachtungen an homogenen Substanzen und an Lösungen — *kursiv* gedruckt — berechnen, wenn man an den Zahlen nur, wo es nötig ist, die bekannte Korrektur für die Temperatur anbringt. Die Spalte $E\Sigma_D^{l^{00}}$ bringt die Exaltationen an homogenen Schmelzen bei 100°, um deren Gleichheit mit den „Lösungswerten" deutlicher erkennen zu lassen. In der letzten Spalte endlich sind die Zahlen zusammengestellt, die sich auf Grund der Beobachtungen für die Exaltationen der homogenen Körper bei Zimmertemperatur voraussichtlich ergeben würden, wenn die Substanzen unter diesen Bedingungen untersucht werden könnten. Wenn diese Zahlen auch keine reale Bedeutung haben, so sind sie doch für Vergleichszwecke wertvoll, namentlich wenn es sich um den Vergleich von Anthracenderivaten mit den Angehörigen anderer Körpergruppen handelt. Die Unsicherheit dieser Zahlen wird kaum über $\pm$ 0,2 hinausgehen, ein Betrag, der bei der absoluten Größe dieser Exaltationen keine Rolle spielt.

Digitized by Google

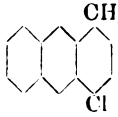
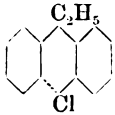
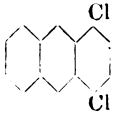
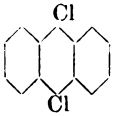
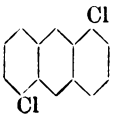
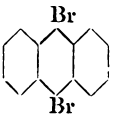
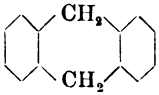
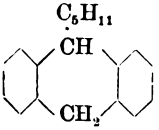
Tabelle IV: *Anthracenderivate.*

Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D^{2,0}$	$E\Sigma_D^{1,0}$	$E\Sigma_D^{2,0}$ für homogene Subst.
	9,822	99,5°	+4,41	+4,75	+171%	—	+4,3	—	+4,0
	10,950	99,5°	+4,23	+4,54	+173%	—			
	100	99,4°	+3,74	+4,03	+165%	—	+3,7	+4,0	+3,7
	9,213	15,3°	+3,80	+4,08	+171%	+222%	+4,1	—	
	8,604	99,6°	+4,56	+4,98	—	—	+4,3	—	+4,0
	9,409	99,3°	+4,48	+4,76	+173%	—			
	100	99,4°	+3,72	+4,03	+180%	—	+3,7	+4,0	+3,7
	9,851	14,7°	+3,71	+4,06	+191%	+259%	+4,0	—	
	10,518	16,7°	+3,58	+3,94	+191%	+257%			
	100	99,2°	+3,70	+4,00	+182%	—	+3,7	+4,0	+3,7
	100	99,4°	+3,50	+3,78	+176%	—	+3,4	+3,7	+3,4
	100	75,5°	+3,30	+3,58	+172%[1]	—			
	100	99,5°	+3,49	+3,76	+166%	—	+3,5	+3,8	+3,5
	13,790	18,8°	+3,44	+3,74	+172%	+225%	+3,7	—	
	19,448	16,7°	+3,43	+3,72	+173%	+225%			
	11,891	99,7°	+3,82	+4,12	+180%	—	+3,8	—	
	9,258	99,6°	+3,92	+4,23	+170%	—	+3,9	—	+3,6
	10,346	99,7°	+3,88	+4,17	+169%	—			
	11,713	14,4°	+3,19	+3,57	+188%	+259%	+3,6	—	+3,3
	12,214	14,1°	+3,20	+3,53	+188%	+258%			
	100	99,3°	+3,77	+4,09	+194%	—	+3,8	+4,1	+3,7
	10,801	17,2°	+3,62	+3,95	+196%	—	+3,9	—	
	17,879	17,2°	+3,60	+3,93	+197%	—			

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 53, 944 (1920).

Digitized by Google

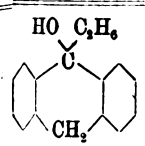
Tabelle IV (Fortsetzung).

Nr.	Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D^{20°}$	$E\Sigma_D^{...}$	E... f... ho... ge... Sul...
11		13,007 16,596	17,2° 17,2°	+2,75 +2,67	+3,03 +2,96	+168% +168%	+222% —	+3,0	—	+
12		11,080 10,527	14,2° 12,6°	+2,83 +2,92	+3,16 +3,23	+217% +211%	— —	+3,2	—	+
13		9,064 9,678	99,2° 99,0°	+3,03 +3,06	+3,38 +3,38	+189% +189%	— —	+3,1	—	+
14		9,828 9,972	99,2° 99,3°	+3,01 +3,06	+3,32 +3,43	+230% +230%	— —	+3,1	—	+
15		8,278 10,255	99,3° 99,4°	+3,04 +3,11	+3,36 +3,43	+182% +183%	— —	+3,1	—	+
16		9,114 9,776	99,7° 99,6°	+2,59 +2,58	+2,88 +2,89	+231% +236%	— —	+2,6	—	+
17		13,749 18,578	17,2° 17,0°	+0,35 +0,33	+0,39 +0,39	+ 23% + 24%	+ 24% + 26%	+0,4	—	+
18		100	44,8°	+0,41	+0,42	+ 25%	+ 25%	+0,3 [1]	—	+

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 53, 944 (1920).

Digitized by Google

Tabelle IV (Fortsetzung).

Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	$E\Sigma_D^{2,0}$	$E\Sigma_D^{2,0}$	$E\Sigma_D^{2,0}$ für homogene Subst.
	18,203 24,909	16,8° 16,2°	+0,13 +0,10	+0,12 +0,10	+ 7% +[14%]	— +8%	+0,1	—	+0,1

Überblickt man die Zahlen der Tabelle, so erkennt man sofort, daß die Anthracenderivate zwar weit höhere Exaltationen besitzen als die Körper der Naphthalinreihe, im übrigen aber beide eine bemerkenswerte Ähnlichkeit in ihrem spektrochemischen Verhalten aufweisen. Substituenten, die keine neuen Konjugationen zu erzeugen vermögen, setzen auch beim Anthracen die Exaltationen im allgemeinen herab; nur β-ständiges Methyl bildet unter den bisher untersuchten Beispielen eine Ausnahme, indem es das Brechungsvermögen des Stammkörpers ein wenig erhöht.

Besonders charakteristisch ist, daß, wie in der Naphthalinreihe, auch hier die *Halogene* optisch *wirksamer* sind als die Alkyle, denn die Chlorderivate besitzen bei gleichen Dispersionswerten geringere Exaltationen des Brechungsvermögens als die Alkylanthracene, wie ein Vergleich der entsprechenden α- (Nr. 2 und 7), β- (Nr. 3 und 8) und *ms*-Derivate (Nr. 4 und 9) zeigt. Auch die Eigentümlichkeit, daß mit der Schwere der Halogenatome ihre deprimierende Wirkung steigt, kehrt hier wieder, wie das Beispiel des *ms*-Dichlor- und Dibrom-anthracens (Nr. 14 und 16) deutlich erkennen läßt.

Weiter beobachtet man auch bei den Anthracenderivaten, daß *Refraktion und Dispersion bis zu einem gewissen Grad voneinander unabhängig sind.* Beispielsweise sinkt beim Eintritt von Chlor in die α-, β- oder *ms*-Stellung das Brechungsvermögen, während das Zer-

Digitized by Google

streuungsvermögen in den ersten beiden Fällen unverändert bleibt, im letzten sogar etwas zunimmt (Nr. 1, 7, 8 und 9). Eine Steigerung des Zerstreuungsvermögens bei sinkendem Brechungsvermögen findet man auch bei den drei Dichloranthracenen (Nr. 13—15). Im übrigen ist zu bemerken, daß die *ms*-Derivate unter den Isomeren regelmäßig die höchsten Dispersionswerte haben; der Eintritt eines Substituenten in die *ms*-Stellung ist also, nach den bisherigen Beobachtungen, stets mit einer Steigerung des Zerstreuungsvermögens verbunden.

Ob, wie bei Naphthalin, β-Derivate etwas größere Exaltationen der Refraktion besitzen als α-Verbindungen, läßt sich nach den wenigen untersuchten Beispielen nicht mit Sicherheit sagen, aber mit einiger Wahrscheinlichkeit vermuten.

Wichtiger ist die Tatsache, daß auch bei den Abkömmlingen des Anthracens das Brechungsvermögen *unabhängig von der Verteilung der Substituenten* auf die einzelnen Teile des Moleküls ist, denn die drei isomeren Dichloranthracene: $\alpha_1\,\alpha_2$-, $\alpha_1\,\alpha_3$- und *ms ms*-Derivat stimmen in ihren Molrefraktionen völlig überein.

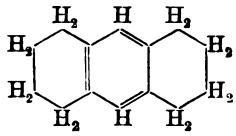
Daß mit der Anlagerung von Wasserstoff an die Kohlenstoffatome 9 und 10 des Anthracens die hohen spektrochemischen Exaltationen mit einem Schlage verschwinden, wurde bereits früher am *Dihydro-isoamylanthracen* (Nr. 18) gezeigt. Eine erwünschte Bestätigung bringen hierfür die neuen Beobachtungen am *Dihydroanthracen* und dem *Äthylhydroanthranol* (Nr. 17 und 19). Die Untersuchung des letzten, bei 78° schmelzenden Körpers im homogenen Zustand scheiterte daran, daß er bei höherer Temperatur zu rasch in Äthylanthracen übergeht.

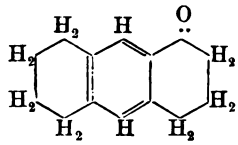
Während im Dihydroanthracen die beiden äußeren Ringe echte Benzolkerne darstellen und der mittlere hydriert ist, gilt für das interessante, von Schroeter[1])

[1]) Chem.-Ztg. **1920**, 759.

Digitized by Google

entdeckte *Octohydroanthracen* (I) und dessen α-Ketoderivat, das *Octracenon* (II), gerade das Umgekehrte: Die äußeren Ringe sind hydriert, der innere ist dagegen ein Benzolkern geworden.

I. 

II. 

Dem entspricht auch das spektrochemische Verhalten dieser beiden Körper, wie folgende Zahlen beweisen[1]):

I. *Octohydroanthracen.*

$d_4^{21,3} = 0{,}9626$; daraus $d_4^{88,8} = 0{,}9648$. — $n_\alpha = 1{,}53230$, $n_D = 1{,}53625$, $n_\beta = 1{,}54791$, $n_\gamma = 1{,}55788$ bei 88,8°.

	M_α	M_γ	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}$ (186,14)	58,50	58,85	1,17	1,91
Gef.	59,81	60,18	1,46	2,38
EM	+1,31	+1,33	+0,29	+0,47
EΣ	+0,70	+0,71	+25%	+25%

Da das Octohydroanthracen seiner Struktur nach als ein 1,2,4,5-Tetraalkylbenzol aufgefaßt werden kann, ist das *Durol* das nächstliegende Vergleichsobjekt. Aus Beobachtungen von Eykman[2]) an diesem Kohlenwasserstoff, die bei einer ähnlichen Temperatur — 81,3° — ausgeführt wurden, berechnet sich $E\Sigma_\alpha = +0{,}67$ und $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +21\%$. Wie man sieht, stimmen die Exaltationen der beiden Verbindungen annähernd überein.

Bei Zimmertemperatur würden die spezifischen Exaltationen der Refraktion des Octohydroanthracens um 0,25—0,3 kleiner sein und die Dispersionswerte um einige Prozente niedriger. Gefunden wurden für das *1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol* bei 16,35°:

$E\Sigma_\alpha = +0{,}41$, $E\Sigma_D = +0{,}41$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +18\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +20\%$.[3])

[1]) Die Präparate wurden von Herrn G. Schroeter zur Verfügung gestellt, wofür wir verbindlichst danken.

[2]) Rec. trav. chim. **12**, 175 (1893).

[3]) Auwers, diese Annalen **419**, 99 (1919).

Digitized by Google

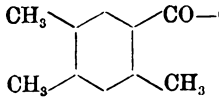
Die Übereinstimmung ist also auch in diesem Fall vorhanden.

II. *Octracenon.*

$d_4^{62,4} = 1{,}0760$. — $n_\alpha = 1{,}56549$, $n_D = 1{,}57072$, $n_\beta = 1{,}58603$ bei 62,4°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O$ (200,13)	58,51	58,86	1,18
Gef.	60,63	61,09	1,79
EM	+2,12	+2,23	+0,61
$E\Sigma$	+1,06	+1,11	+52%

Das zum Vergleich heranzuziehende *Acetopseudocumol,*



besitzt bei Zimmertemperatur folgende spezifische Exaltationen:

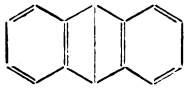
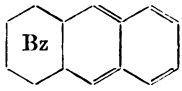
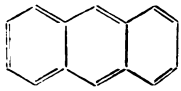
$E\Sigma_\alpha = +0{,}78$, $E\Sigma_D = +0{,}83$, $E\Sigma_\beta - \Sigma = +43\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +48\%$.

Unter Berücksichtigung der an den Werten des Octracenons anzubringenden Temperaturkorrektur herrscht wiederum befriedigende Übereinstimmung.

Die spektrochemischen Daten stützen somit in bester Weise die von Schroeter durch chemische Gründe bewiesenen Strukturformeln dieser beiden Körper.

Konstitution des Anthracens.

Daß die alte Anthracenformel I weder dem chemischen noch dem spektrochemischen Verhalten dieser Körpergruppe gerecht wird, darf als bewiesen angesehen werden.[1]) An ihrer Stelle wurde das Armstrongsche Symbol II

I.  , II.  , III. 

empfohlen. Die Frage, ob diese Mischformel mit einem aromatischen und einem olefinischen Molekülteil Vorzüge habe vor Formeln wie beispielsweise III, die das Anthracen als einheitliches System von sieben unter-

[1]) Vgl. Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 941 (1920); Gervaise Le Bas, Trans. Faraday Soc. **15**, III, 234f. (1920).

Digitized by Google

einander konjugierten Doppelbindungen erscheinen läßt, wurde seinerzeit nicht erörtert, da es in erster Linie darauf ankam, die Unhaltbarkeit der Annahme einer Para-Bindung im Anthracenmolekül nachzuweisen. Überdies lag damals noch kein spektrochemisches Material vor, auf Grund dessen eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln möglich gewesen wäre. Denn beide Gebilde lassen sehr starke Exaltationen erwarten, über deren absolute Höhe sich aber Sicheres nicht voraussagen läßt.

Die inzwischen ausgeführte optische Untersuchung weiterer Anthracenderivate ermöglicht jetzt die Beantwortung jener Frage. Es wurde gezeigt, daß zwar in quantitativer Hinsicht zwischen den Exaltationen der Naphthalinderivate einerseits und der Anthracenabkömmlinge andererseits erhebliche Unterschiede bestehen, der spektrochemische Grundcharakter beider Körpergruppen aber ähnlich ist. Schon dies spricht zugunsten der Formel III. Diese erklärt ohne weiteres, daß Substituenten, wie Alkyle und Halogene, regelmäßig die Exaltationen im Brechungsvermögen der Stammsubstanz herabsetzen, während bei Annahme von Schema II die Hilfshypothese nötig wäre, daß jede Substitution zunächst im olefinischen Teil des Moleküls erfolge; eine Annahme, die allerdings keine Schwierigkeiten bieten würde.

Entscheidend ist aber auch hier wieder das optische Verhalten der *Biderivate*. Für diese gilt genau dasselbe, was für die entsprechenden Verbindungen der Naphthalinreihe ausgeführt wurde. Wäre das Anthracenmolekül aus aromatischen und olefinischen Bestandteilen zusammengesetzt, so müßten zwei Substituenten, beispielsweise zwei Chloratome, spektrochemisch verschieden wirken, je nachdem sie sich auf die beiden äußeren Ringe verteilen, oder zusammen in einen von diesen eintreten. Denn im ersten Fall würde der eine Substituent durch Störung einer Konjugation die Exaltation abschwächen, der andere aber die optische Neutralisation im Benzol-

Digitized by Google

ring vermindern und dadurch die umgekehrte Wirkung hervorrufen. Im zweiten Fall würden dagegen beide Substituenten deprimierend wirken; das Isomere mit verteilten Substituenten sollte also die höheren Exaltationen aufweisen. Nun sind die Molrefraktionen der drei Dichloranthracene mit 1,4-, 1,5- und 9,10-Stellung der Chloratome völlig gleich; daraus folgt also, daß von einem im Wesen verschiedenen Zustand der Ringe im Anthracen, zumal der beiden äußeren, nicht die Rede sein kann, sondern sie alle zusammen ein einheitliches Gebilde darstellen.

Auch die *Chemie* des Anthracens weist auf diese Auffassung hin. Die Entstehung des *ms*-Dihydroanthracens ist allerdings nach beiden Formeln verständlich, die des *sym. Octohydroanthracens* spricht dagegen entschieden zugunsten des einheitlichen Symbols III, denn ein gemischtes Anthracen II würde in erster Linie ein unsymmetrisch hydriertes Octoderivat erwarten lassen, wenn auch Bindungsverschiebungen, wie sie unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid leicht vorkommen, schließlich auch die Bildung der symmetrisch hydrierten Verbindung ermöglichen könnten.

Noch deutlicher treten die Vorzüge von Formel III hervor, wenn man das chemische Verhalten der Oxy- und Amino-derivate des Anthracens, beispielsweise des *β-Anthrols* und *β-Anthramins*, näher prüft.

Ein *β*-ständiges Hydroxyl in einem aromatisch-olefinischen Anthracen II müßte je nach seiner Stellung im Molekül den Kohlenwasserstoff entweder in ein *Phenol* oder in einen ungesättigten *Alkohol* verwandeln. Keins von beiden trifft zu, sondern der Körper hat seinen eigenen Charakter; er ist in mancher Hinsicht den *Naphtholen* ähnlich, unterscheidet sich aber auch von ihnen deutlich, beispielsweise durch seine noch leichtere Ätherifizierbarkeit. Ähnlich steht es mit dem *β-Anthramin*. Vom *Anilin* ist es grundverschieden, aber ebensowenig gleicht es einem *aliphatischen Amin*, und auch mit den *Naph-*

Digitized by Google

thylaminen kann es nicht auf eine Stufe gestellt werden, denn es läßt sich, abgesehen von anderen Unterschieden, auf keine Weise diazotieren, sondern gibt mit salpetriger Säure eine rote Isonitrosoverbindung.

Sehr bemerkenswert ist die Tatsache, daß durch Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen an den beiden *ms*-Kohlenstoffatomen aus dem *β*-Anthrol ein *echtes Phenol* und aus dem *β*-Anthramin ein *echtes aromatisches Amin* wird.[1]) Durch die Beseitigung einer Doppelbindung sind die übrig gebliebenen 6 Äthylenbindungen in die Lage versetzt, sich zu je dreien zu dem neutral-konjugierten System des Benzols zusammenschließen zu können; das einheitliche hydroaromatische System mit 7 untereinander konjugierten Doppelbindungen hat sich in 2 isolierte Benzolringe verwandelt, zwischen denen sich 2 Methylengruppen befinden. Diese Dihydroderivate sind also in der Tat gemischte Systeme; die Stammsubstanz kann aber weder nach dem Schema I mit der Parabindung noch nach II gebaut sein.

Das Ansteigen der spezifischen Exaltationen vom Benzol über das Naphthalin zum Anthracen, wie es die folgende kleine Zusammenstellung verdeutlicht:

	$E\Sigma_D^{20}$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$
Benzol	−0,2	+ 6 %
Naphthalin . . .	+1,9	+ 60 %
Anthracen . . .	+4,0	+170 %

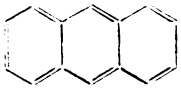
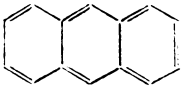
lehrt, daß der Ausgleich der Partialvalenzen, der im Benzol praktisch erreicht ist, in den polycyclischen Verbindungen zunehmend unvollkommener wird, denn höhere Exaltationen bedeuten ein geringeres Maß von Sättigung. Genau dasselbe ergibt ein Vergleich des chemischen Charakters der verschiedenen Körpergruppen, denn die Naphthalinderivate zeigen zwar nicht mehr in allen Punkten das typische Verhalten der „echt-aromatischen“

[1]) Vgl. Bamberger u. Hoffmann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 3068 (1893).

Digitized by Google

Benzolabkömmlinge, stehen ihnen aber wesentlich näher als die Glieder der Anthracenreihe, die in ihrem Verhalten bereits stärker ausgeprägte Züge olefinischen Charakters aufweisen. Erinnert sei in dieser Hinsicht besonders daran, daß nach Schlenk[1]) Anthracen „ungewöhnlich leicht" Natrium anlagert.

Nach allem erscheint uns Formel III als bester Ausdruck für das chemische und spektrochemische Verhalten des Anthracens als eines einheitlichen Gebildes, das, wie das Naphthalin, in seiner Valenzneutralisation zwischen dem Benzol und den Olefinen steht, aber eine Stufe tiefer als jenes. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß auch in diesem Fall die 7 Doppelbindungen nicht unabänderlich in der gleichen Lage verharren, sondern Oszillationen ausführen werden, so daß die Symbole

III.  und IIIa. 

dauernd wechselnde Phasen des gleichen Zustandes darstellen.

III. *Phenanthren.*

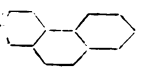
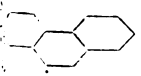
Aus der Phenanthrenreihe sind bis jetzt — außer einigen hydrierten Verbindungen — nur die *Stammsubstanz* und das *9-Äthylderivat* untersucht worden. Die im folgenden zusammengestellten Werte dürfen als hinreichend zuverlässig angesehen werden (vgl. die voranstehende Arbeit).

Abgesehen von der absoluten Höhe dieser Exaltationen, die gleich zu besprechen sein wird, ergibt sich aus diesen Zahlen, daß anscheinend ein *Alkyl* ähnlich wie im Naphthalin und Anthracen schwach deprimierend wirkt. Nach Analogien ist zu vermuten, daß der Einfluß von *Halogenatomen* sich in ähnlicher, jedoch stärker ausgeprägter Form äußern wird: es soll daher in erster

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 479 (1914).

Digitized by Google

Tabelle V: *Phenanthrenderivate.*

Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D^{20}$
	10,653 25,995	15,7° 15,7°	+2,46 +2,47	+2,66 +2,63	+90% +87%	+100% + 96%	+2,6 [1]
 C_3H_5	100	77,5°	+2,46	+2,62	+90%	—	+2,4

Linie versucht werden, Halogenderivate des Phenanthrens von verschiedener Struktur darzustellen und optisch zu untersuchen.

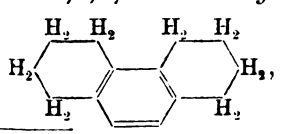
Vorläufig sei nur noch auf die beachtenswerte Analogie hingewiesen, die insofern zwischen dem Anthracen und Phenanthren besteht, als nach den Beobachtungen von Schroeter auch im *Octohydrophenanthren* die 8 Wasserstoffatome in die beiden äußeren Ringe des Phenanthrenmoleküls eingetreten sind.

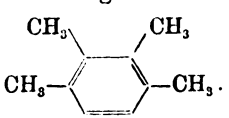
An einem von Herrn Schroeter gütigst zur Verfügung gestellten Präparat dieses Kohlenwasserstoffes wurden folgende Daten ermittelt:

$d_4^{12,8} = 1{,}0313$. — $d_4^{20} = 1{,}025$. — $n_\alpha = 1{,}56588$, $n_D = 1{,}57006$, $n_\beta = 1{,}58189$, $n_\gamma = 1{,}59185$ bei 12,8°. — $n_D^{20} = 1{,}5668$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{18}$ (186,14)	58,50	58,85	1,17	1,91
Gef.	58,87	59,22	1,36	2,19
EM	+0,37	+0,37	+0,19	+0,28
$E\Sigma$	+0,20	+0,20	+16%	+15%

Seiner Struktur nach ist das Octohydrophenanthren mit dem *1,2,3,4-Tetramethylbenzol* zu vergleichen:





[1]) Aus neueren Beobachtungen am Phenanthren im Schmelzfluß und in Naphthalin, über die an anderer Stelle berichtet werden soll, berechnet sich $E\Sigma_D^{20} = 2{,}9$.

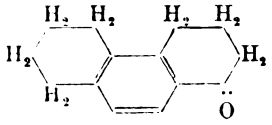
Digitized by Google

Dem entspricht in ausgezeichneter Weise das spektrochemische Verhalten, denn für dieses Tetramethylderivat wurden folgende spezifische Exaltationen gefunden:[1])

$E\Sigma_\alpha = +0{,}24$. $E\Sigma_D = +0{,}24$. $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha = +16\,\%$, $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha = +18\,\%$.

In beiden Fällen bewirkt die 4fache Substitution in Nachbarstellung, daß die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen sehr mäßig sind.

Das zugehörige *1-Keto-octohydrophenanthren*



mußte wegen seines hohen Schmelzpunktes, 81—82°, bei der Temperatur des strömenden Wasserdampfs untersucht werden.

$d_4^{98.8} = 1.0650$; daraus $d_4^{100.1} = 1.0638$. — $n_\alpha = 1{,}55863$. $n_D = 1.56282$, $n_\beta = 1{,}57821$ bei 100,1°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{16}O''_3$ (200,13)	58,51	58,86	1,18
Gef.	60,71	61,08	1,74
EM	+2,20	+2,22	+0,56
$E\Sigma$	+1.10	+1,11	+47 %

Wie man sieht, stimmen die spezifischen Exaltationen des Körpers nahezu überein mit denen des *Octracenons*, wie es bei dem analogen Bau der beiden Verbindungen zu erwarten war.

Konstitution des Phenanthrens.

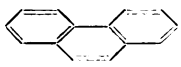
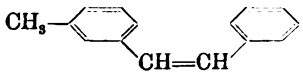
Obwohl die eingehende spektrochemische Untersuchung der Phenanthrenderivate noch aussteht, lassen sich doch aus dem vorliegenden Material schon gewisse Schlüsse hinsichtlich der Natur des Phenanthrens ziehen, wenn man es mit ähnlich gebauten Substanzen vergleicht.

Wir stellen im folgenden einige auf gleiche Be-

[1]) Auwers, a. a. O.

Digitized by Google

dingungen umgerechnete $E\Sigma$-Werte des *Phenanthrens*, *3-Methyl-stilbens*[1]) und *Anthracens* zusammen:

	$E\Sigma_D^{20}$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$
	+2,6	+ 90%
	+3,1	+136%
	+4,0	+170%

Man sieht zunächst ohne weiteres, daß man das Phenanthren nicht als eine Vereinigung dreier echter, in sich neutralisierter Benzolkerne auffassen kann, denn dann wären die starken Exaltationen unerklärlich. Eher würde sich das optische Verhalten des Phenanthrens mit der Annahme vereinigen lassen, daß sein mittlerer Ring ein Benzolkern ist, zu dem die beiden äußeren Ringe im Verhältnis mehrfach ungesättigter Seitenketten stehen. Aber dieser Auffassung, die schon aus chemischen Gründen unwahrscheinlich ist, widerspricht die Tatsache, daß das *9-Äthylphenanthren* geringere Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen besitzt als die Stammsubstanz, während der Eintritt eines Alkyls in einen Benzolkern die umgekehrte Wirkung hervorrufen sollte.

Ein Vergleich des Phenanthrens mit dem *Methyl-stilben* zeigt, daß durch den neuen Ringschluß die Exaltationen vermindert werden, eine Erscheinung, die als typisch für ungesättigte Verbindungen an einer größeren Zahl von Beispielen seinerzeit nachgewiesen wurde.[2]) In dem tricyclischen Gebilde ist mithin eine etwas weitergehende Neutralisation der Partialvalenzen möglich als in dem Stilbenderivat mit seiner „aktiven" Konjugation, was ohne weiteres einleuchtet.

[1]) Das *Stilben* selber wurde seines hohen Schmelzpunktes wegen noch nicht untersucht.

[2]) Auwers, diese Annalen **415**, 135 ff. (1918).

Digitized by Google

Aber auch dem *Anthracen* gegenüber stellt das Phenanthren ein System von höherem Sättigungsgrad dar, denn die spezifischen Exaltationen des Anthracens sind im Brechungsvermögen um etwa 50 Proz. und im Zerstreuungsvermögen sogar um nahezu 100 Proz. größer als im Phenanthren. Auch dies ist vollkommen verständlich, denn das Anthracenmolekül kann man sich, wie oben ausgeführt wurde, unschwer als eine Reihe von 7 fortlaufend konjugierten Doppelbindungen vorstellen, während im Phenanthrenmolekül mehr ein System mit gekreuzten Doppelbindungen vorliegt, und diese bekanntlich weniger exaltierend wirken. Der Unterschied im Sättigungsgrad beider Kohlenwasserstoffe, der sich im Verhältnis ihrer $E\Sigma$-Werte widerspiegelt, tritt auch in ihrem chemischen Verhalten zutage. Denn beispielsweise wird Anthracen in alkoholischer Lösung von Natriumamalgam zu einem Dihydroderivat reduziert, Phenanthren dagegen nicht; ferner reduziert Jodwasserstoffsäure Anthracen schon bei ihrer Siedetemperatur, Phenanthren aber erst bei Temperaturen über 200°.[1])

Nach allem kann man das *Phenanthren* gleichfalls als ein einheitliches Gebilde auffassen, das in seinem chemischen und spektrochemischen Charakter zwischen den echt-aromatischen und den olefinischen Substanzen steht, nicht aber aus Benzolkernen oder aus aromatischen und olefinischen Bestandteilen zusammengesetzt ist.

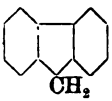
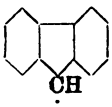
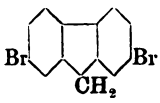
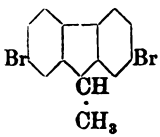
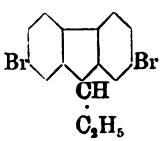
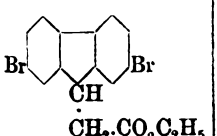
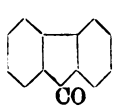
IV. *Fluoren.*

Die spezifischen Exaltationen der früher und neuerdings untersuchten Fluorenderivate sind in Tabelle VI verzeichnet. Man sieht, daß bei diesen Substanzen, wie bei den entsprechenden Abkömmlingen des Naphthalins, die an Lösungen in Chinolin ermittelten Werte unter Berücksichtigung der Temperaturunterschiede mit den an homogenen Schmelzen gefundenen sehr befriedigend übereinstimmen.

[1]) Marckwald, diese Annalen **274**, 346 (1893).

Digitized by Google

Tabelle VI: *Fluorenderivate.*[1])

Formel	% Gehalt	t	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	$E\,\Sigma_D^{\gamma^0}$
	9,171	16,8°	+1,57	+1,71	+64%	+66%	+1,7
	*100*	*66,2°*	*+1,79*	*+1,89*	*+63%*	—	*+1,7*
	9,532 9,201 10,776	26,8° 24,1° 26,0°	+1,12 +1,22 +1,20	+1,25 +1,31 +1,29	+74% +83% +81%	— +87% +82%	+1,3
	10,013 17,244	13,7° 13,8°	+1,05 +1,10	+1,19 +1,18	+80% +77%	+89% +85%	+1,2
	100	99,6°	+1,44	+1,53	+85%	—	+1,2
	100 16,726	99,8° 13,3°	+1,41 +1,10	+1,49 +1,18	+78% +73%	+82% +78%	+1,2 +1,2
	*100* 10,846	*99,4°* 16,9°	*+2,27* +2,03	*+2,42* +2,21	— +93%	— —	*+2,1* +2,2

[1]) Die *kursiv* gedruckten Werte stammen aus der Arbeit von Auwers u. Frühling, a. a. O., S. 226.

Digitized by Google

Die Zahlen der Tabelle lassen einen charakteristischen Zug der Fluorenderivate scharf hervortreten: der Eintritt von *Halogenatomen setzt die Exaltationen im Brechungsvermögen beträchtlich herab, steigert aber etwas die Überschüsse im Zerstreuungsvermögen.* Man findet also hier wieder die schon mehrfach hervorgehobene Unabhängigkeit der Dispersion von der Refraktion und den bei den Benzolderivaten unbekannten starken Einfluß von Halogenen.

Daß die Substituenten in *meso*-Stellung wirkungslos sind, ist selbstverständlich, da eine Substitution in der Methylengruppe die Valenzverteilung im Molekül nicht nennenswert beeinflussen kann.

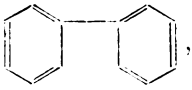
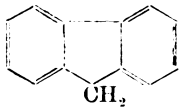
Konstitution des Fluorens.

Es wurde schon früher betont, daß die kräftigen Exaltationen des 9-Methylfluorens nicht vereinbar sind mit der Vorstellung, daß in seinem Molekül zwei echte Benzolkerne vorhanden sind. Die neuen Beobachtungen bringen eine volle Bestätigung dieses Schlusses, wie kaum näher ausgeführt zu werden braucht. Es sei nur nochmals kurz darauf hingewiesen, daß die Wirkung der Halogenatome im Fluoren der im Benzol entgegengesetzt ist: die geringeren Exaltationen der gebromten Fluorene beweisen, daß die spektrochemische Wirkung der in der Stammsubstanz vorhandenen Konjugationen durch die eingetretenen „Störungen" beeinträchtigt ist, während im Benzol Halogenatome die ursprüngliche, weitgehende Neutralisation aufheben und daher ein Wachsen der $E\Sigma$-Werte hervorrufen.

Will man das spektrochemische Verhalten der Fluorenderivate verstehen, so muß man annehmen, daß die Doppelbindungen der beiden äußeren Ringe keine in sich geschlossenen Systeme bilden, sondern daß sie alle zusammen in Wechselwirkung miteinander stehen und infolgedessen ein geringerer Grad von optischer Neutra-

Digitized by Google

lisation erreicht wird als in einem Benzolkern. Bemerkenswert ist, daß diese Erscheinung sich bis zu einem gewissen Grad bereits beim *Diphenyl* (I) zeigt. Die mittleren EΣ-Werte für Refraktion und Dispersion

I.  , II. 

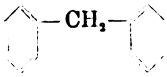
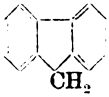
dieses Kohlenwasserstoffs sind etwa + 1,0 und + 45 Proz., d.h. nicht unbeträchtlich höher, als sie Körper mit einer doppelt gestörten Konjugation $\begin{matrix}-C=C-C=C-\\ \quad|\quad\;|\\ \quad R\quad R\end{matrix}$ zu besitzen pflegen. Dies erweckt den Eindruck, daß die in den Benzolkernen ursprünglich vorhandene Neutralisation nicht nur durch die zwischen ihnen bestehende Konjugation teilweise aufgehoben ist, sondern daß sich überdies zwischen den Doppelbindungen der beiden einander genäherten Sechsringe Einflüsse geltend machen, die den Ausgleich der Partialvalenzen noch weiter erschweren. Der Ringschluß durch die Methylengruppe im Fluoren (II) verstärkt diese Tendenz noch; die äußeren Ringe verlieren noch mehr ihren Benzolcharakter, und man hat ein eigenartiges Gebilde vor sich, in dem 6 fortlaufend miteinander konjugierte Doppelbindungen vorhanden sind, deren optische Gesamtwirkung jedoch, wie immer, durch die Tatsache, daß sie sich in einem Ring befinden und sich teilweise neutralisieren, stark abgeschwächt ist.

Daß auch hier wieder optisches und chemisches Verhalten im Einklang stehen, wurde schon früher hervorgehoben. Die Methylengruppe im *Diphenylmethan* ist chemisch indifferent, weil die Doppelbindungen der beiden Benzolkerne in diesem Körper unter sich vollkommen neutralisiert sind und daher nicht nach außen wirken können. Im *Fluoren* verleihen dagegen die unvollkommen neutralisierten äthenoiden Doppelbindungen dem Methylen seine bekannte Reaktionsfähigkeit.

Digitized by Google

Schluß.

Vergleicht man noch einmal die mittleren spezifischen Exaltationen der folgenden „aromatischen" Kohlenwasserstoffe:

		$E\Sigma$ Refr.	$E\Sigma$ Disp.
Benzol		−0,2	+ 6%
Diphenylmethan		+0,2	+ 14%
Diphenyl		+1,0	+ 45%
Fluoren		+1,7	+ 65%
Naphthalin		+1,9	+ 60%
Phenanthren		+2,6	+ 90%
Anthracen		+4,0	+170%

so sieht man, daß mit der stärkeren Annäherung der Sechsringe aneinander und ihrer zunehmenden Zahl die Überschüsse im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen mehr und mehr wachsen, die optische Neutralisation der Doppelbindungen, die im Benzol in vollendetem Maß vorhanden ist, also immer unvollkommener wird. Entsprechend weichen die einzelnen Verbindungen auch in ihrem chemischen Charakter in steigendem Maß vom Benzol ab; je mangelhafter die optische und chemische Absättigung der Affinitätsreste untereinander ist, um so mehr nähern sich diese cyclischen Substanzen in ihren Reaktionen den Körpern mit offener Kette. *Irgendwelche Anzeichen dafür, daß diese polycyclischen Kohlenwasserstoffe*

Digitized by Google

oder einige von ihnen aus einem aromatischen und einem olefinischen Teil bestehen, hat die spektrochemische Untersuchung nicht ergeben. Ebensowenig dürfen aber die Moleküle des Naphthalins, Phenanthrens, Anthracens und ähnlicher Kohlenwasserstoffe als Aneinanderlagerungen echter Benzolringe angesehen werden. Vielmehr konnte für einzelne der bisher untersuchten Stammsubstanzen mit aller Schärfe bewiesen werden, daß sie sich optisch wie einheitliche Gebilde verhalten, und für andere ist dies wenigstens wahrscheinlich gemacht worden. In diesen Feststellungen erblicken wir das Hauptergebnis dieser Untersuchungen.

Es ist kaum anzunehmen, daß die noch erforderlichen weiteren Forschungen in dieser Hinsicht Überraschungen bringen werden, wenn solche auch auf diesem Gebiet keineswegs völlig ausgeschlossen sind. Von Interesse wird vor allem die — hoffentlich durchführbare — spektrochemische Untersuchung des *Pyrens* sein denn das Molekül dieses Körpers kann nach den Ergebnissen der Arbeiten von Bamberger[1]) und Goldschmiedt[2]) nicht durch Verschweißung echter Benzolringe aufgebaut werden; die von Goldschmiedt vorgeschlagene Formel stellt vielmehr ein ähnliches System dar, wie es oben für das Anthracen angenommen wurde. Die spektrochemischen Konstanten dieser Verbindung werden also für die hier behandelte Frage von besonderer Bedeutung sein; jedoch sollen nach Möglichkeit auch noch andere hochmolekulare Kohlenwasserstoffe optisch untersucht werden.

Nach dem augenblicklichen Stand der Forschung kann somit gesagt werden, daß durch verschiedenartige Verknüpfung von Benzolkernen miteinander regelmäßig neue, in sich geschlossene Systeme entstehen, deren Gesamtcharakter durch das Maß der in ihnen möglichen Neutralisation der Doppelbindungen bestimmt ist, die

[1]) Diese Annalen **240**, 158 (1887).
[2]) Diese Annalen **351**, 218 (1907).

Digitized by Google

diese durch Absättigung ihrer Partialvalenzen erfahren. Bis zu welchem Grade diese Neutralisation im einzelnen Fall gehen wird, läßt sich mit einiger Annäherung aus den in dieser Arbeit befürworteten Formeln herauslesen, zumal wenn man in ihnen die vermutliche Absättigung der Restvalenzen an den verschiedenen Stellen der Moleküle in bekannter Weise veranschaulicht. Aber die „quantitativen" Unterschiede im „aromatischen" Charakter der einzelnen Stammkörper lassen sich auch durch solche verfeinerte Formeln nicht vollkommen zum Ausdruck bringen. Auch praktisch kann man auf chemischem Weg den Grad des „aromatischen" Charakters einer dieser Verbindungen schwer bestimmen; in dieser Hinsicht dürfte im allgemeinen die Höhe der spezifischen Exaltationen einen besseren Maßstab abgeben.

Ausdrücklich sei jedoch zum Schluß betont, daß alle diese Ausführungen zunächst nur für die aus Sechsringen aufgebauten Systeme gelten. Die Verhältnisse bei Verbindungen mit mehrgliederigen Ringen sind bis jetzt noch wenig erforscht, jedoch beweist das bekannte Beispiel des *Cyclooctotetraens*, daß chemisches und optisches Verhalten keineswegs immer so Hand in Hand gehen, wie es für die hier besprochenen Substanzen dargetan werden konnte.

Digitized by Google

Über Peroxydase;

[Dritte Abhandlung.][1])

von *Richard Willstätter* und *Adolf Pollinger*.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingelaufen am 12. Oktober 1922.)

I. Einleitung.

Am Beispiel der pflanzlichen Peroxydase wurde vor einigen Jahren der Versuch begonnen, „durch Verbesserung der Herstellungsmethode den Reinheitsgrad eines Enzympräparates mehr und mehr zu steigern, um es schließlich der analytischen Untersuchung zugänglich zu machen“. Die in der zweiten Abhandlung mitgeteilten Erfahrungen über die präparativen Anwendungen der Adsorption waren bald auch für die Untersuchung anderer Enzyme von Nutzen, und umgekehrt sind nun aus der Arbeit an weiteren Beispielen hervorgegangene Verbesserungen der Adsorptionsmethode unserer Untersuchung der Peroxydase zugute gekommen.

In der ersten Arbeit waren Willstätter und Stoll zu Enzympräparaten gelangt, die, verglichen mit dem besten in der Literatur beschriebenen, der durch Ultrafiltration gereinigten Peroxydaselösung von A. Bach[2]), etwa 18 mal konzentrierter waren. Ein solches Peroxydasepräparat bestand in der Hauptsache aus einem stickstoffhaltigen Glucosid, das über 30 Proz. Pentose und die äquimolekulare Menge eines anderen Zuckers aufwies. Es enthielt auch Mineralbestandteile und zwar neben Erdalkalien Eisen, „dessen Prozentbetrag bei der Reinigung eines Enzympräparates parallel mit seiner Wirkung zu steigen schien“.

[1]) Erste Abhandlung von R. Willstätter u. A. Stoll, diese Annalen **416**, 21 (1917/18); Zweite Abhandlung von R. Willstätter, diese Annalen **422**, 47 (1920/21).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 2122 und 2125 (1914).

Digitized by Google

Die vorliegende Arbeit beruht auf der Darstellung von Adsorbaten mit Tonerde und mit Kaolin und ihrer Zerlegung. Zu diesen Methoden kommt eine neue hinzu, die Fällung des Enzyms durch Tannin und Zerlegung des Niederschlages in essigsaurer alkoholischer Lösung durch Kaolin. Es gelingt dadurch, den enzymatischen Reinheitsgrad auf das Fünffache gegenüber den besten Präparaten von Willstätter und Stoll zu steigern, nämlich auf eine Purpurogallinzahl von über 3000, d. i. das 12000fache von der Konzentration des Enzyms in der getrockneten Wurzel (Rübe). Nur in Enzymlösungen, nicht in gefällten Präparaten beim Wiederauflösen, wurden auch noch beträchtlich höhere enzymatische Konzentrationen gemessen. Die Peroxydase zeigt in diesem Zustand keine von den Reaktionen mehr, mit denen wir Verbindungen aus bekannten Körpergruppen nachweisen können. In dem Gang der Reinigung ist es, und zwar wie beim Invertin am sichersten mit Hilfe von Kaolin. erreicht worden, die kohlehydrathaltigen Substanzen vollständig abzutrennen. Und es ist, am besten mit Tannin, gelungen, den Eisengehalt so herabzumindern, daß die fünffach konzentriertere Peroxydase nur $^1/_7$ des früher gefundenen Eisengehaltes aufweist, nämlich 0,06 Proz. Eisen. Eisenverbindungen sind zwar mit der Peroxydase zäh vergesellschaftet, aber das Enzym selbst enthält demnach das Eisen nicht als integrierenden Bestandteil. Vom Eisengehalt ist die Farbe der Peroxydase unabhängig. Während andere Enzyme bisher nur an ihrer spezifischen Wirkung erkannt werden, ist der Peroxydase eine allerdings nicht intensive porphyrinartige Farbe eigen, die bei der Inaktivierung des Enzyms erhalten bleibt.

In den älteren Versuchen mit Peroxydase schien die quantitative Methode eine sichere Grundlage für die Bestimmung der enzymatischen Ausbeute und Konzentration zu bilden. Bei der Untersuchung der höherwertigen und empfindlicheren Peroxydasepräparate ist

Digitized by Google

diese Grundlage aber unsicher geworden. Die peroxydatische Wirkung ist zwar in vielen Fällen von den Begleitstoffen des Enzyms und von seiner Verteilung unabhängig gefunden worden, aber sie scheint doch von einem Zersetzungsprodukt, das dem Enzym noch nahe steht, beeinflußt zu werden. In nicht wenigen Beispielen, die ein Kapitel der vorliegenden Arbeit sammelt, sind Steigerungen der enzymatischen Wirksamkeit beobachtet worden, die wir durch Beseitigung eines die Peroxydasewirkung hemmenden Körpers zu erklären versuchen. Die Bestimmung des Enzyms wird dadurch weniger zuverlässig, seine Untersuchung komplizierter, sie verspricht aber Zusammenhänge mit neuen Erkenntnissen herzustellen, die man bei anderen Enzymen zu gewinnen beginnt.

Maße der Peroxydase (vgl. Abh. I, 28 u. II, 49).

Zur Peroxydasebestimmung wird eine Substanzmenge angewandt, die unter den angegebenen (vgl. Abh. I, 44[1]) Bedingungen (im Medium von 5 g Pyrogallol + 50 mg H_2O_2, gelöst in 2 Liter Wasser von 20,0°, in 5 Minuten) zwischen 15 und 25 mg Purpurogallin bildet. Das Ergebnis dieser Analyse, auf 1 mg der Substanz bezogen, heißt „*Purpurogallinzahl*" **(P.Z.)**. Dieselbe ist das Maß der enzymatischen *Konzentration.*

Berechnet man die Purpurogallinausbeute, die der ganzen vorliegenden Menge Pflanzenmaterial, Enzymlösung oder Präparat entspricht, indem man die Purpurogallinzahl mit der gegebenen Anzahl von Grammen multipliziert, so kommt man zum „Menge–Wertprodukt". Am einfachsten findet man dieses, indem man die ganze Menge Purpurogallin, die das vorliegende peroxydasehaltige Material unter den Bedingungen der Bestimmung liefern würde, durch 1000 dividiert.

[1]) **Druckfehlerberichtigung: S. 44, Zeile 10 anstatt 5 prozentiges Hydroperoxyd lies: 0,5 prozentiges . . .**

Digitized by Google

Das Menge–Wertprodukt ist ein der Enzymmenge proportionales, additives Maß. Dasselbe ist auch als „Peroxydasewert" bezeichnet worden. Aber diese beiden Benennungen sollen von nun an vermieden werden, da sie den Begriff der Enzym*menge* nicht deutlich ausdrücken und andererseits auch nicht den vor kurzem vorgeschlagenen Begriffen[1]) „Lipasewert" und „Amylasewert" analog sind. Der Ausdruck Menge–Wertprodukt soll ohne Änderung der Zahlen vereinfacht werden, indem man mit der Einheit desselben rechnet. Als „*Peroxydase-Einheit*" **(P.E.)** wird 1 g Substanz von der Purpurogallinzahl 1 oder 1 mg Peroxydasepräparat von der Purpurogallinzahl 1000 bezeichnet. Dieser Einheit entspricht der Peroxydasegehalt in 5 g frischen Meerrettichwurzeln von der dafür normalen Purpurogallinzahl 0,2 oder die Enzymmenge in 20 g frischer weißer Rübe von der üblichen Purpurogallinzahl 0,05.

Zur Bestimmung der Peroxydase (vgl. Abh. I, 42).

Die Bedingungen für die Bestimmung sind von Willstätter und Stoll so gewählt worden, daß das Enzym in der Versuchsdauer vom Hydroperoxyd nicht in störendem Maße geschädigt wird. Infolgedessen ist bei dem genügenden Überschuß an Pyrogallol und Hydroperoxyd der Umsatz in der bestimmten Reaktionszeit der Enzymmenge proportional.

Mit einem der damals zur Verfügung stehenden Präparate war über die für die Analyse gewählte Zeit von 5 Minuten hinaus das gebildete Purpurogallin der Reaktionsdauer genau proportional:

Reaktionsdauer	5	10	20 Minuten
Purpurogallin	19,6	39,2	60,6 mg

Die größere Empfindlichkeit der nachstehend beschriebenen hochwertigen Präparate hat zur Folge, daß diese

[1]) Vgl. R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Über Pankreaslipase, Zeitschr. f. physiol. Chem., im Druck.

Digitized by Google

Proportionalität schon in kürzerer Versuchszeit, nämlich bei mehr als 5 Minuten, ungenau wird. Für den Versuch diente unser Analysenpräparat I A (P.Z. 2140) nach mehrtägigem Stehen in verdünnter Lösung.

Reaktionsdauer	5	10	20	30 Minuten
Purpurogallin	19,6	34,5	49	62,5 mg

Die Zeit der Bestimmung von 5 Minuten könnte bei einem solchen Präparat noch ohne Bedenken beibehalten werden.

2 ccm Enzymlösung	lieferten in	5 Min.	19,1 mg	Purpurogallin
5 ccm „	„	„ 2 „	19,5 mg	„

Zur Sicherheit führen wir aber bei den hochwertigen Peroxydasepräparaten die Bestimmung mit Mengen, die in 5 Minuten den höchsten zulässigen Betrag von 30 mg Purpurogallin ergeben würden, mit der Reaktionszeit von nur 3 Minuten durch. Die Purpurogallinausbeute wird gemäß der Definition von P.Z. auf 5 Minuten umgerechnet.

II. Grundlagen der Adsorptionsverfahren.

Adsorption durch Tonerde.

Am Beispiel der Peroxydase ist in der zweiten Abhandlung eine präparative Methode für die Adsorption eines Enzyms und seine Entbindung aus dem Adsorbat entwickelt worden. Sie hat dann für die Untersuchung des Invertins und der Pankreasenzyme als Vorbild gedient, bis sie vor kurzem in der vierten Arbeit[1]) über Invertin auf Grund von Beobachtungen über auswählende Adsorption auf neue Grundlagen gestellt und verbessert wurde. Die Kenntnis des Adsorptionsverhaltens zucker-, fett- und stärkespaltender Enzyme ermöglicht jetzt vergleichend auch das Verhalten der Peroxydase besser zu beurteilen als es nach den ersten Versuchen möglich

[1]) R. Willstätter u. W. Wassermann, Zeitschr. f. physiol. Chem. **123**, 181 (1922).

Digitized by Google

war. Der anfangs leitende Gedanke, der sich auch beim Invertin (I. Abh.[1])) bewährt hat, war der Wechsel im Lösungsmittel für die Bindung und Entbindung des Enzyms, um „die Verteilung der Peroxydase zwischen Lösungsmittel und Adsorbens zugunsten des letzteren bei der Adsorption, im entgegengesetzten Sinne bei der Umkehrung des Vorganges, der Elution, zu beeinflussen". Die Adsorption erfolgte weit besser aus alkoholischer Lösung, die Elution durch Wasser, am besten kohlensäurehaltiges.

Diese Verhältnisse erscheinen heute in etwas anderem Lichte. Peroxydase wird aus wäßriger Lösung durch Aluminiumhydroxyd sehr wenig adsorbiert. Man kann daher eine gewisse Reinigung durch Vorbehandlung der Enzymlösungen mit Tonerde erzielen und ohne Enzymverlust einen Teil der Beimischungen dadurch wegnehmen. In größerer Verdünnung wird die Peroxydase im Gegensatz zum Invertin nicht reichlicher, sondern ebenfalls so gut wie gar nicht adsorbiert. Das Verhalten in weingeistiger, z. B. 50proz. alkoholischer Lösung, ist davon ganz verschieden. Obwohl bei dieser Konzentration des Alkohols die Peroxydase in reinerem Zustand noch gar nicht gefällt wird (sie beginnt erst bei etwa 75 Proz. Alkohol auszufallen), bindet die Tonerde das Enzym vollständig. Verschiedene Sorten von Aluminiumhydroxyd üben ungleiche Adsorptionswirkung aus, wie es auch bei anderen Enzymen beobachtet wurde. Verdünnen der Peroxydase erweist sich nicht als adsorptionsfördernd, sondern wirkt der Adsorption entgegen.

Diese Adsorption erinnert an Neutralisationserscheinungen. Sie scheint uns durch den Vergleich der Peroxydase mit anderen Ampholyten erklärt zu werden, z. B. Polypeptiden, die in wäßriger Lösung neutral reagieren,

---

[1]) R. Willstätter u. F. Racke, diese Annalen **425**, 1 und zwar S. 58 (1920/21).

Digitized by Google

aber nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz[1]) in alkoholischer Lösung (Aminosäuren in 97 prozentigem, Peptide schon in 40 prozentigem Alkohol) das Verhalten von Carbonsäuren aufweisen und neutral reagierende Alkalisalze liefern. Peroxydase zeigt nicht in wäßriger, aber ebenfalls in 50 proz. alkoholischer Lösung saure Eigenschaften. Sie wird nur aus dieser von Tonerde aufgenommen, die das Enzym schon an Wasser sehr leicht wieder abgibt. Überwiegend sind bei der Peroxydase die basischen Eigenschaften. Daher stimmt sie im Verhalten gegen Kaolin mit Invertin überein.

Auch Pankreasamylase[2]) wird von Aluminiumhydroxyd nur aus alkoholhaltiger Lösung adsorbiert. Aber hier sind es nur die mit dem Enzym assoziierten amphoteren Begleitstoffe, deren saure Natur sich in der alkoholischen Lösung entwickelt und die Adsorption bedingt. In höherem Reinheitsgrad verliert die Amylase diese Adsorbierbarkeit und scheint auch in der alkoholischen Lösung indifferent gegen Tonerde zu werden. Bei der Peroxydase ist das Enzym selbst Träger des Vorganges. Es ändert bei allen Reinigungsvornahmen z. B. bei sechsmal wiederholter Adsorption durch Tonerde und Elution sein Verhalten in qualitativer Hinsicht gar nicht. Nur wird bei zunehmender Reinheit das Enzym etwas schwerer adsorbierbar, wahrscheinlich infolge der Abtrennung von Beimischungen, die übrigens im Adsorptionsverhalten der Peroxydase recht nahe stehen dürften. Das Adsorptionsvermögen einer gewissen Sorte Aluminiumhydroxyd für Peroxydase sinkt während der zahlreichen Reinigungsprozesse und zwar besonders bei der Reinigung mit Hilfe von Kaolin. Es wird durch den Adsorptionswert (A.W.) ausgedrückt, ähnlich der in der vierten Abhandlung über

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 54, 2988 (1921); R. Willstätter in E. Abderhaldens Handb. d. biolog. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 7 (1922).

[2]) R. Willstätter u. E. Waldschmidt-Leitz, Zeitschr. f. physiol. Chem. im Druck (1922/23).

Digitized by Google

Invertin gegebenen Definition, nämlich durch die Anzahl von Peroxydaseeinheiten, die bei einer bestimmten Verdünnung der Enzymlösung und bei einem gewissen Grade der Adsorption von 1 g des als Al_2O_3 bestimmten Aluminiumhydroxyds aufgenommen werden.

Adsorption aus wäßriger Lösung. Die Lösung von 361 P.E. (Präp. von P.Z. 210) in 4,5 Liter Wasser, 0,05 Proz. Trockensubstanz enthaltend, wurde mit Aluminiumhydroxyd (Darst. gemäß Abh. II) entsprechend 8,8 g Al_2O_3 behandelt, d. i. mit dreimal mehr als in 50prozentig. alkoholischer Lösung zur vollständigen Adsorption nötig wäre. Die Tonerde blieb farblos und die mit der Zentrifuge abgetrennte Lösung enthielt noch die ursprüngliche Zahl von P.E. (gef. 371). Die Purpurogallinzahl, auf aschefreie Substanz bezogen, war auf 293 gestiegen.

Eine andere Lösung, die in 1300 ccm 296 P.E. eines Präparates von der P.Z. 494 enthielt und in bezug auf Trockengewicht 0,05 prozentig war, behandelten wir mit 5,88 g Al_2O_3. Die abzentrifugierte Lösung wies noch 287 P.E. auf, nach dem Einengen nochmals bestimmt 291; die Purpurogallinzahl stieg auf 580.

Adsorption bei großer Verdünnung. 2 ccm Peroxydaselösung (2,9 P.E., P.Z. 360) wurden hundertfach verdünnt und mit verhältnismäßig viel, nämlich 6,4 mg Al_2O_3 behandelt. Das Filtrat enthielt noch die ganze Menge Enzym (gef. 99,5 Proz.).

Einfluß der Verdünnung auf die Adsorption aus alkoholischer Lösung. Für die vergleichenden Adsorptionsversuche bei verschiedenen Verdünnungen diente eine Peroxydaselösung, die in 1 ccm 1,44 P.E. (P.Z. 360) und 0,05 Proz. Trockensubstanz enthielt.

Adsorptionswerte der Tonerde. Zur vollständigen Adsorption der noch unvollkommen gereinigten Peroxydase aus der wäßrig-alkoholischen Lösung waren im allgemeinen 5—6 mg Al_2O_3 auf 1 P.E. erforderlich. Das Aluminiumhydroxyd pflegte sich dabei nicht in seiner

Digitized by Google

Tabelle 1.

Adsorption aus 50 prozentigem Alkohol.

Enzymlösung	Al_2O_3 (mg)	Adsorb. Enzym (Proz.)	A.W.
5 ccm + 5 ccm Alkohol . . .	3,72	35	678
5 ccm + 5 ccm „ . . .	11,6	69	428
2 ccm + 98 ccm 50 proz. Alkoh.	4,64	0,7	44
2 ccm + 48 ccm 50 „ „	3,72	59	515
1 ccm + 49 ccm 50 „ „	1,55	25	232

ganzen Menge gleichmäßig anzufärben, beim Zentrifugieren setzte sich gewöhnlich eine hellere Schicht unten ab. Dies ist wahrscheinlich eine Folge des Zusammenballens der Tonerdepartikel. Für die Bestimmung des Adsorptionswertes und für unsere letzten Versuche, Peroxydase zu reinigen, wurde deshalb das Adsorptionsmittel durch stundenlanges Schütteln mit Glasperlen unmittelbar vor der Verwendung in feinste Verteilung gebracht. Es färbte sich dann mit Peroxydase homogen an.

Nach der Adsorption durch Kaolin und Elution durch sehr verdünntes Ammoniak erforderte 1 P.E. ungefähr 12 mg Al_2O_3 und zwar ziemlich gleichbleibend bei einer großen Zahl aufeinanderfolgender Adsorptions- und Elutionsvornahmen.

Das Aluminiumhydroxyd war nach der in der II. Abh. gegebenen Vorschrift durch Fällen mit konz. Ammoniak bei 60° und darauffolgendes längeres Kochen gewonnen. Diese Sorte, in einer demnächst zu veröffentlichenden Untersuchung von R. Willstätter und H. Kraut[1]) über Aluminiumhydroxyd als A bezeichnet, wird von der Sorte B übertroffen, die man ähnlich wie A, aber ohne längeres Kochen gewinnt. Eine andere Darstellung, b, beruhte auf der langdauernden Hydrolyse von Aluminiumchlorid mittelst verdünnten Ammoniaks im Dialysator. Viel ungünstiger war die aus Natriumaluminat mit Kohlensäure gefällte Sorte D. Für präparative

[1]) Aus der genannten Arbeit ist hier eine Anzahl quantitativer Adsorptionsangaben entnommen.

Digitized by Google

Zwecke diente häufig ein noch stark SO_4-haltiges (4 Proz. SO_4) Aluminiumhydroxyd der Darstellung A. Es ließ sich am besten filtrieren und zentrifugieren und stand im Adsorptionsvermögen kaum hinter dem neutral reagierenden Präparat zurück, z. B. fanden wir für b bei 20 prozentiger Adsorption von Peroxydase (P.Z. 780) aus der Lösung von 156 P.E. in 385 ccm 50 prozentigem Alkohol den Adsorptionswert 403.

Tabelle 2.

Adsorptionswerte verschiedener Tonerdesorten.

Angewandt: Peroxydase von P.Z. 800 für Nr. 1—4, von P.Z. 900 für Nr. 5—8; je 20 ccm Lösung in 50 prozentigem Alkohol, enthaltend 3,75 P.E.

Nr.	Aluminiumoxyd		Adsorbiertes Enzym		A.W.
	Sorte	Menge (mg)	P.E.	Proz.	
1	D	9,9	0,9	24	91
2	A	10,8	2,4	64	222
3	b	11,0	2,5	67	227
4	B	11,6	3,1	83	265
5	D	19,7	0,9	24	46
6	A	5,4	1,6	41	296
7	b	5,5	2,2	59	400
8	B	5,8	3,1	83	535

Adsorption durch Kaolin.

Für die Trennung der Peroxydase von den Begleitstoffen bietet der Wechsel vom elektropositiven Adsorbens zum elektronegativen großen Vorteil, wie es auch beim Invertin (Abh. I) der Fall war. Es gelingt erst durch Kaolin, die hartnäckig mitfolgenden glucosidischen Verbindungen zu beseitigen, die noch in den besten Präparaten von Willstätter und Stoll enthalten waren. Wurde Peroxydase z. B. von der Purpurogallinzahl 600—800 einmal von Kaolin adsorbiert, um mit sehr verdünntem Ammoniak daraus eluiert zu werden, so blieben in der Mutterlauge die Begleiter vollständig zurück, die beim Erwärmen mit Mineralsäure reduzierende Zucker liefern. Die Re-

Digitized by Google

aktion von *Molisch* mit α-Naphthol und Schwefelsäure fällt bei dem aus Kaolin eluierten Enzym negativ aus.

Das angewandte Kaolin war zum Teil (Sorte 1) entsprechend den Angaben von Willstätter und Racke[1]) mit siedender Salzsäure vorbehandelt; es brachte auch nach sorgfältigem Auswaschen noch saure Reaktion auf Lackmuspapier hervor. Für andere Versuche reinigten wir dieses salzsäurebehandelte Kaolin durch Erwärmen mit Ammoniak und gründliches Waschen (Sorte 2); es reagierte dann auf rotes und blaues Lackmuspapier neutral. Endlich diente elektroosmotisch gereinigtes Kaolin (Sorte 3) für die wichtigeren Präparate. Das salzsäurehaltige Kaolin war im Adsorptionsvermögen den anderen Sorten überlegen.

Der Adsorption wurden wäßrig-alkoholische und wäßrige Lösungen unterworfen. In alkoholischer Lösung ist die Verdünnung ohne Einfluß auf die Adsorption. Der adsorbierte Anteil ergab sich aus der Bestimmung der Restlösung.

Tabelle 3.

Kaolinadsorption aus 50 prozentigem Alkohol.

Kaolin		Angewandte Enzymlösung				Adsorbiertes Enzym		A.W.
Sorte Nr.	g	P.Z.	P.E.	ccm	Trockengew.	P.E.	Proz.	
1	0,37	805	56,3	40	0,070 g	39	69	105
2	2,5	586	46,9	300	0,080 g	34	72	14
3	0,4	200	7,32	10	0,4 proz.	5,4	74	13,5
3	0,05	200	0,92	40	0,0125 proz.	0,7	76	14
3	0,015	200	0,28	50	0,0032 proz.	0,2	71	13,3

Die basischen Eigenschaften sind so ausgeprägt, daß der Zusatz von Alkohol unnötig ist. Die Adsorption aus wäßriger und zwar schwach essigsaurer (zweckmäßig $^n/_{50}$) Lösung wird durch Verdünnen bedeutend gesteigert und

[1]) Diese Annalen **425**, 86 (1920/21).

Digitized by Google

mehr auswählend gestaltet. Aus den Versuchen ergab sich auch, daß das Adsorptionsvermögen des Kaolins mit zunehmender Reinheit der Peroxydase etwas steigt — im Gegensatz zur Tonerdeadsorption.

Tabelle 4.

Adsorption aus wäßriger ($^n/_{50}$-essigsaurer) Lösung mit (elektroosmot.) Kaolin.

Kaolin	Angewandte Enzymlösung				Adsorbiertes Enzym		A.W.
g	P.Z.	P.E.	ccm	Trockengew.	P.E.	Proz.	
0,04	200	3,84	7	0,4 proz.	0,16	4	4
0,0067	200	0,64	22	0,02 „	0,11	17	16,4
0,20	200	5,3	6	0,5 „	1,64	31	8,2
0,04	200	1,06	25	0,025 „	1,01	95	25,3
20,0	500	401	1000	0,08 „	401	100	20,0
9,0	1910	201	755	0,017 „	201	100	22,5
3,0	>2000	59,2	150	0,028 „	59,2	100	19,8

Für die präparative Anwendung ergeben sich daraus die günstigsten Bedingungen: Adsorption aus sehr verdünnten und essigsauren Lösungen. Auf diese Weise gelingt es auch, aus einem hinsichtlich der Reinheit des Enzyms so ungünstigen Ausgangsmaterial wie es die Peroxydaselösungen aus Getreidekeimlingen mit ihrem großen Gehalt an Eiweiß und Kohlehydraten sind, direkt das Enzym in hohem Reinheitsgrad zu isolieren.

Bei der Adsorption der Peroxydase durch elektroosmotisch gereinigte Kieselsäure (Osmosil) waren in der vorangegangenen Arbeit (S. 65) Differenzen zwischen der angewandten Enzymmenge und der Summe der im Adsorbat und in der Restlösung gefundenen beobachtet worden. Wir machen bei den Kaolinadsorbaten des Enzyms aus Meerrettich und Rübe die gleiche Erfahrung.[1])

[1]) Die peroxydasehaltigen Auszüge aus Keimlingen zeigen beim Versetzen mit Kaolin ein anderes Verhalten; wir fanden hier die enzymatische Wirkung unverändert.

Digitized by Google

Die Peroxydase läßt sich im Adsorbat bestimmen, aber man findet darin weniger, als der Differenz zwischen Ausgangslösung und Mutterlauge entspricht.

Tabelle 5.

Bestimmung der Peroxydase in Kaolinadsorbaten.

Adsorbens	Angewandte Enzymlösung		Peroxyd. in der Restlösg. bestimmt	Peroxydase, im Adsorbat bestimmt	
	P.E.	Lösungsmittel	P.E.	P.E.	Proz. der indirekt bestimmten Menge
Salzsäurehalt. Kaolin	18,9	50 proz. Alkoh.	0	6,2	33
Gewöhnliches „	16,1	50 „ „	wenig	12,1	?
Elektroosmot. „	7,3	50 „ „	1,9	2,7	50
„ „	5,3	$^n/_{50}$-Essigsäure	3,66	1,25	76

Die Differenz beruht nicht auf Zersetzung des Enzyms in der zur Abtrennung des Adsorbates erforderlichen Zeit. Vielmehr fällt die Bestimmung der Peroxydase schon zu niedrig aus, wenn man in wäßrige oder essigsaure und namentlich, wenn man in die 50 prozentig alkoholische Lösung Kaolin einträgt und sofort die zur Analyse erforderliche Probe entnimmt, um sie unter den bestimmten Bedingungen auf Pyrogallol und Hydroperoxyd einwirken zu lassen. Dabei wird der Alkohol oder die Essigsäure der Probe so stark verdünnt, daß sie keinen Fehler in der Bestimmung hervorrufen.

In einem solchen Versuche versetzten wir z. B. die Lösung von 10 mg Enzym (P.Z. 200) in 100 ccm 50 prozentigem Alkohol mit ungefähr der für 50 prozentige Adsorption erforderlichen Menge Kaolin.

Angewandte Peroxydaselösung	P.E. 1,56
Nach Zusatz von 40 mg Kaolin	„ 0,92
Nach 2 tägigem Stehen wiederholt bestimmt	„ 0,91
Darauf nochmals mit 40 mg Kaolin versetzt	„ 0,92
	= 59 Proz.

Digitized by Google

In einem Versuche mit rein wäßriger Lösung (12 mg von P.Z. 200 in 100 ccm) wurde schon von einer sehr geringen Menge Kaolin die peroxydatische Wirkung erniedrigt.

Angewandte Peroxydaselösung	P.E.	2,35
Nach Zusatz von 4 mg Kaolin	„	1,97 = 84 Proz.

Die Abschwächung durch eine sehr große Menge Kaolin war etwa die gleiche.

Angewandte Peroxydaselösung ($^n/_{50}$-essigs.)	P.E.	1,05
Nach Zusatz von 1 g Kaolin	„	0,83
		= 79 Proz.

Diese Verminderung der enzymatischen Wirkung durch das Adsorbens erinnert an die Wirkung der amphoteren pflanzlichen Substanz und an die ähnliche einiger Salze[1]) (Dinatriumphosphat, Dikaliumcitrat). Wie bei diesen die Reaktionsgeschwindigkeit vermindernden Zusätzen das Purpurogallin in besonders reinem Zustand entsteht, frei von dem gewöhnlich auftretenden rosafarbigem Nebenprodukt, so ist dies auch bei Gegenwart von Kaolin der Fall.

Da die Bestimmung der Peroxydase im Kaolinadsorbat zu niedrige Werte anzeigt, so kommt es vor, daß die Elution mehr als 100 Proz. der im Adsorbat gefundenen Enzymmenge enthält.

Die Isolierung der Peroxydase aus ihren unreinen Lösungen mit Hilfe von Kaolin ergab oft unvollkommene Ausbeuten, das Enzym haftet zusammen mit Begleitstoffen fester am Adsorbens. Dagegen gelang die Adsorption und Elution mit reineren Präparaten, z. B. von den Purpurogallinzahlen 700—2000 in mehreren Fällen ohne irgendwelche Verluste.

Fällung durch Tannin.

Die Beobachtung, daß Peroxydase von Tannin gefällt wird, verdanken wir Herrn A. Stoll, der sie an den enzymatischen Auszügen aus den Pflanzenwurzeln

[1]) I. Abh.: diese Annalen **416**, 48 u. 50 (1917/18).

Digitized by Google

gemacht hat. Alle Peroxydaselösungen und -präparate unserer Arbeit zeigten die Reaktion; auch die reinsten Präparate, z. B. das mit Kaolin, Tonerde und mit Tannin selbst gereinigte Präparat von der Purpurogallinzahl >3000 gab beim Versetzen von 0,5 ccm der eingeengten 0,1 mg Präparat enthaltenden oder einer viel verdünnteren Lösung mit Tannin eine vollständige, etwas violettstichig bräunliche, flockige Fällung. Die Reaktion scheint danach dem Enzym selbst zuzukommen. Dieser Schluß soll indessen nur mit Vorbehalt ausgesprochen werden, da sich so viele Fällungen der Enzyme als Reaktionen der begleitenden Fremdkörper erwiesen haben. Die besten Präparate von Peroxydase sind noch nicht rein, wie schon ihr Eisengehalt lehrt. Es könnten der Peroxydase also noch immer Begleitstoffe anhaften, die aber aus chemisch nicht genau definierten Körpergruppen stammen müßten, und sie könnten für die Fällung verantwortlich sein.

Es liegt nahe, auf das Verhalten gegen Tannin Verfahren zur Isolierung des Enzyms zu gründen, aber viele Versuche scheitern an der Unlöslichkeit der Tanninfällung. Erst mit Enzympräparaten, die schon durch die Adsorptionsmethoden auf einen höheren Reinheitsgrad gebracht sind (z. B. Purpurogallinzahl 2000) ist es gelungen, einen Weg für die Fällung durch Tannin und Zerlegung des Niederschlags zu finden. Er ist von Wert, um den Gehalt an eisenhaltigen Beimischungen zu vermindern.

Gallussäure fällt weder die Lösung von Peroxydase in Wasser noch in 50 prozentigem Alkohol. Hingegen wird das Enzym in ausgezeichneter Weise durch ausfallendes Bleigallat adsorbiert, sei es, daß man seine Lösung zunächst mit Bleiacetat, dann mit Gallussäure versetzt oder umgekehrt. Die schwach gelbliche Fällung verliert beim Auswaschen wenig Enzym. An Natriumbicarbonat gibt der Niederschlag, indem er citronengelb und pulvrig-krystallinisch wird, mehr Peroxydase ab,

Digitized by Google

z. B. in einem Versuche 38 Proz., wobei aber ein Teil der Gallussäure mit in Lösung geht.

Verwandelt man das Bleigallatadsorbat der Peroxydase durch Schwefelwasserstoff in einen Bleisulfidniederschlag, so läßt sich die Gallussäure vollkommen wegwaschen, ohne daß Peroxydase abgegeben wird. Sie ist im Niederschlag wie in Lösungen wirksam. Das Bleisulfid hält das Enzym überraschend fest gebunden, es ließ sich mit den üblichen Mitteln nicht eluieren.

Tannin gibt mit eiweiß- und dextrinreichen Auszügen aus dem Meerrettich und den noch viel mehr Ballast mitführenden aus Getreidekeimlingen quantitative Fällungen der Peroxydase, die in Spuren von Ammoniak löslich sind und beim Neutralisieren wieder ausfallen. Dagegen fällt die Peroxydase aus den eiweiß- und kohlehydratärmeren Rübenauszügen mit Tannin unvollständig als ammoniaklöslicher, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag aus; die Mutterlauge scheidet erst auf Zusatz von Ammoniak wieder eine peroxydasehaltige Fällung aus, die in verdünnter Essigsäure löslich ist. Für dieses eigentümliche Verhalten sind Begleitstoffe verantwortlich. Reinere Präparate aus Rübe werden aus wäßriger Lösung durch Tannin quantitativ niedergeschlagen. Diese Tanninfällungen sind in Wasser und Alkohol unlöslich.

Unreine Peroxydase aus Rübe, 0,7 g von P.Z. 104, fällten wir mit so viel Tannin, daß dieses in der Mutterlauge nachzuweisen war, die noch etwas peroxydasehaltig blieb. Die Fällung wurde in 50prozentigem Alkohol durch Zusatz von Essigsäure gelöst und durch Vermischen mit absolutem Alkohol wieder gefällt. Durch diese noch zweimal wiederholte Behandlung wurde der Niederschlag viel reiner und an Tannin ärmer. Er gab aber immer noch deutliche Eisenchloridreaktion. Das so gewonnene Präparat (46 mg) war in Wasser unlöslich und nicht aufquellend. Obwohl es nur suspendiert für die Analyse diente, ergab die Bestimmung die bedeutend gesteigerte Purpurogallinzahl 1500. Der Eisengehalt

Digitized by Google

war durch die Reinigung mit Tannin wesentlich vermindert. Er betrug nur noch 0,04 Proz., das ist ein für diesen Reinheitsgrad ungewöhnlich niedriger Wert.

Unsere Methode, hochwertige Präparate mit Tannin zu reinigen, besteht darin, daß wir die Fällung in essigsäurehaltigem verdünnten Alkohol auflösen und daraus mit Kaolin die Peroxydase frei von Tannin adsorbieren. Das Adsorbat wird dann in der üblichen Weise mit Ammoniak zerlegt und liefert das Enzym (ohne Spur von Gerbstoff) in spielend löslichem Zustand.

III. Hemmungserscheinungen.

Hemmung durch Zersetzungsprodukt und Verschwinden der Hemmung.

Die Untersuchung der Peroxydase ist auf der Grundlage der quantitativen Analyse aufgebaut und zwar mit der Voraussetzung, daß die Begleitstoffe die enzymatische Wirkung nicht beeinflussen. Dies hat sich für die begleitenden Fremdkörper in vielen Fällen bestätigt. Dennoch ist in den fünf Jahren, in denen ständig mit quantitativen Beobachtungen der Enzymwirkung die Enzymmengen verfolgt wurden, die Grundlage schwankend geworden. Viele Unsicherheiten und Enttäuschungen bei den präparativen Arbeiten, unerklärliche Enzymverluste bei der Isolierung aus dem Pflanzenmaterial und bei manchen Reinigungsoperationen, konnten zu Zweifeln an der Zuverlässigkeit der quantitativen Methode Anlaß geben. Es fragt sich, ob nicht manche Zahlen, z. B. Ausbeutebestimmungen, anders als bisher zu erklären sind, nicht einfach durch Verlust von Enzym, sondern durch Hemmungserscheinungen, die geringere Enzymmengen vortäuschen, als tatsächlich vorliegen. Es wird der künftigen Untersuchung nützen, wenn diese Frage aufgeworfen wird, wenn sie auch noch nicht gelöst werden kann.

Bestimmte Schlüsse ermöglichen uns bis jetzt nur

Digitized by Google

Beobachtungen über Zuwachs an Enzym. Wenn Enzymvermehrung unter Verhältnissen erfolgt, bei denen sowohl Enzymbildung aus inaktiviertem Enzym oder aus einem Zymogen wie auch Hinzukommen von Aktivatoren ausgeschlossen oder sehr unwahrscheinlich ist, so kann sie nur auf Beseitigung einer Hemmung zurückgeführt werden. Wo Peroxydasevermehrung beobachtet wird, kann und wird sie oft, stattfindend unter unvermeidlicher, gleichzeitiger Zersetzung, eine Resultante sein aus der wahren, aber nicht bestimmbaren, noch größeren Zunahme der Enzymwirkung und der nebenher gehenden weiteren Enzymzersetzung.

In den folgenden fünf Abschnitten sollen nun einige Erscheinungen der Zunahme von Peroxydasewirkung angeführt werden, nicht in abschließender Weise, sondern eher, um einen Rahmen für weitere Beobachtungen aufzustellen. Diese Erscheinungen versuchen wir mit der Annahme zusammenzufassen und zu erklären, daß ein Zersetzungsprodukt der Peroxydase und zwar ein ihr noch sehr nahe stehendes auf das Enzym hemmend einwirkt, indem es sich unter Störung der Reaktionssphäre seiner aktiven Gruppe mit ihm assoziiert und daß diese Hemmung durch weitergehende freiwillige Zersetzung des Hemmungskörpers, unter Umständen auch durch Abtrennung, in Wegfall kommt.

Bei der Gewinnung von Peroxydase aus Pflanzenwurzeln in größerem Maßstab ist es oft, mehr als 60 mal, vorgekommen, daß die Ausbeute und der Reinheitsgrad der Präparate hinter den möglichen und nach über einem Dutzend wohlgelungener Beispiele zu erwartenden Werten weit zurückblieb. Dafür fand sich keine andere Erklärung als spontane Zersetzung des Enzyms. Wenn dann solche Präparate auf ihrem ganzen weiteren Weg verfolgt wurden, beim Aufbewahren, beim Adsorbieren, beim Stehenlassen der Lösungen, bei erneutem Adsorbieren, dann kam es manchmal vor, daß viele, einander kontrollierende und stützende Bestimmungen geringes,

Digitized by Google

aber sicheres, mitunter auch bedeutendes Anwachsen der Enzymmenge anzeigten. Ungleichmäßig und unberechenbar wie der Verlauf der Isolierung aus dem Pflanzenmaterial war auch der Verlauf der Reinigungsoperationen.

Manche Präparate der Peroxydase erschienen als recht beständig, so daß viele aufeinanderfolgende Adsorptionen und Elutionen mit geringen Verlusten stattfanden, andere Präparate gingen unter gleichen Verhältnissen rapid zugrunde. Manche Präparate ließen sich auf hohe enzymatische Konzentration steigern, andere blieben unter denselben Bedingungen der Adsorption und Elution hartnäckig bei einem mittleren Reinheitsgrad stehen; jeder Gewinn an Reinheit schien durch erneute Zersetzung kompensiert zu werden.

Zunahme der peroxydatischen Wirkung in Lösungen.

Lösungen der Peroxydase, namentlich von Präparaten, die beim Aufbewahren schon eine Einbuße an Wirksamkeit erlitten haben, zeigen oft einen eigentümlichen Gang, in dem Abnahme und Zunahme sich überlagern. Bei Rohprodukten, besonders denjenigen aus Meerrettich, die mit Wasser, wie Dextrin, aufquellen und sich sehr träge lösen, kam es vor, daß die Auflösung des Enzyms erst in einigen Stunden vollständig wurde. Es ist möglich, daß die hier beobachtete Steigerung der peroxydatischen Wirkung mit der langsam erfolgenden homogenen Verteilung zusammenhängt. Reinere Präparate lösen sich spielend. Bei frisch dargestellten ist es die Regel, daß die enzymatische Wirkung der Lösung abfällt, anfangs rapid, dann langsam.

Beispiel: Präparat aus Meerrettich, mit Tonerde gereinigt, rasch im Hochvakuum getrocknet.

Zeit nach Auflösen, Tage .	0	0,8	1	2	5	14	22	28	35
Purpurogallinzahl . . .	1335	860	720	700	645	631	288	200	135

Digitized by Google

Nach dem Aufbewahren zeigte das Präparat, frisch gelöst, verminderte Wirksamkeit.

	0	12	17	40	Tage alt
P.Z.	1335	1200	500	515	

Weitere Beispiele: Präparate aus Rübe, mit Tonerde und Kaolin gereinigt, einige Stunden getrocknet.

a) P.Z. sofort aufgelöst 2495, nach 2 Tagen aufgelöst 1905, nach 1 stündigem Stehen der Lösung 1455;

b) P.Z. sofort gelöst 2140, Lösung nach 4 Stunden 1900, nach 5 Tagen 1470.

Die kompliziertere Erscheinung der Abnahme und Wiederzunahme ist es, die für die Annahme eines Hemmungskörpers spricht, der durch fortschreitende Zersetzung ausgeschaltet wird. Ein solcher Fall ist schon in der ersten Abhandlung (S. 52) verzeichnet worden.

Zeit nach Auflösen (Stdn.)	0	$^1/_2$	2	18	42	66
Purpurogallinzahl . . .	670[1])	550	525	412[1])	530	510

Diese Erscheinung beobachten wir immer dann, wenn ein höherwertiges Präparat in getrocknetem Zustand einige Zeit aufbewahrt war.

Peroxydase aus Rübe (frisch P.Z. 1090, vgl. II. Abh., S. 69 u. 70), 11 Monate alt; 3,3 mg in 250 ccm.

Zeit nach Auflösen, Stunden	0	6	75
Purpurogallinzahl	876	999	883

In mehreren Beispielen zeigte sich das Ansteigen der peroxydatischen Wirkung zweimal und sogar dreimal. Die Ausschläge sind manchmal nicht groß, aber doch über die Fehlergrenzen (hier $\pm$ 1 Proz.) der Bestimmung hinausgehend. In anderen Fällen aber betrug die Zunahme nicht weniger als 40—50 Proz.

Angewandt das oben erwähnte Präparat (P.Z. 1335) nach 12 Tagen, 2,8 mg in 250 ccm.

Zeit nach Auflösen, Tage	0	$^1/_4$	1	2	3
Purpurogallinzahl . . .	1195	1115	880	838	881
Zeit nach Auflösen, Tage	**4**	**5**	**7**	**10**	**14**	**21**
Purpurogallinzahl . . .	**683**	**575**	**637**	**478**	**406**	**196**

[1]) Durch Doppelbestimmung kontrollierter Wert.

Digitized by Google

Mit demselben, trocken aufbewahrten Präparat wiederholten wir den Versuch nach weiteren 5 Tagen, in denen die spontane Zersetzung stark fortgeschritten war.

Zeit nach Auflösen, Tage .	0	½	2	3	5	7	10	14	19
Purpurogallinzahl	475	490	571	505	502	480	462	364	340

Durch Zusatz von etwas kolloidaler Eisenlösung ließ sich die Zersetzung nicht aufhalten. Sie war anfangs ein wenig verlangsamt, überholte aber bald die Abnahme im Vergleichsversuch ohne Eisen und führte in 5 Tagen zur P.Z. 285 und in 19 Tagen zur P.Z. = 0.

Versuch mit einem Präparat aus Meerrettich (frisch P.Z. 860, vgl. II. Abh., S. 73), 10 Monate aufbewahrt; 4,6 mg in 250 ccm.

Zeit nach Auflösen, Stdn.	0	6	9	72	96	124	144
Purpurogallinzahl . . .	423	**507**	474	462	486	**542**	**600**

Versuch mit einem anderen Präparat aus Meerrettich (frisch P.Z. 1050, vgl. II. Abh., S. 70), 10 Monate aufbewahrt; 2,2 mg in 250 ccm.

Zeit nach Auflösen, Stdn. .	0	7	28	45	94	100	120	168
Purpurogallinzahl	513	**600**	470	**495**	495	499	**669**	568

Nachprüfung:

Stunden	14	42	166
P.Z.	555	413	**598**

Zunahme der peroxydatischen Wirkung beim Aufbewahren von Präparaten.

Während im letzten Abschnitt Beispiele erwähnt wurden, in denen höherwertiges Enzym beim Aufbewahren im trockenen Zustand an Wirksamkeit verlor, beobachteten wir bei Präparaten von geringerer enzymatischer Konzentration in einer Anzahl von Fällen (Tabelle 6) bei monate- und jahrelangem Aufbewahren die entgegengesetzte Erscheinung, Zunahme der peroxydatischen Wirkung, die 20—50 Proz. betrug.

Digitized by Google

Tabelle 6.

Peroxydase in frischem und gealtertem Zustand.

	Zeitdauer der Aufbewahrung	P.E.		P.Z.	
		frisch	gealtert	frisch	gealtert
Nr. 1	5 Monate	142	180	406	514
„ 2	1—2 Jahre	1099	1500	231	316
„ 3	mehrere Monate	1120	1715	149	228
„ 4	„ „	604	712	302	356

Ein Rohprodukt (0,35 g) aus Rübe zeigte frisch die P.Z. 406 und 5 Monate später, während deren es im Exsiccator aufbewahrt war, unmittelbar nach dem Auflösen die P.Z. 514, die beim Stehen der Lösung in 5 Stunden auf 478 sank.

Mehrere 1 bis 2 Jahre aufbewahrte Präparate aus Meerrettich von der durchschnittlichen P.Z. 231 (Nr. 2 der Tabelle) hätten nach den Analysen in frischem Zustand zusammen 1099 P.E. ausmachen sollen. Die Bestimmung ergab, 6 Stunden nach dem Auflösen und nach Klären mit Kieselgur, **1500** P.E. In dem daraus gewonnenen Tonerdeadsorbat fanden sich noch 1325, in der kohlensäurehaltigen Elution 1265 P.E. Aber aus dieser gewannen wir durch fraktionierte Fällung mit Alkohol drei Fraktionen, deren Summe 1406 P.E. betrug, also die in der Elution gefundene Menge wieder überstieg.

Die größte Steigerung stellten wir an einem Gemisch einiger Rohprodukte (7,53 g; Nr. 3 der Tabelle) aus Rübe fest, das gemäß den Analysen in frischem Zustand 1120 P.E., einige Monate alt aber **1715** P.E. aufwies. Die durchschnittliche P.Z. war von 149 auf 228 gestiegen. Den erhöhten Wert haben viele Bestimmungen im Laufe der Verarbeitung bestätigt. Im Tonerdeadsorbat fanden sich 1730, in der Elution aus ihm 1625 P.E.

Digitized by Google

Eben dieses Präparat wies auch weiterhin mehrmals Steigerungen der enzymatischen Wirkung auf, wenn auch keine großen.

Zunahme der peroxydatischen Wirkung bei der Adsorption.

Bei so vollständiger Adsorption der Peroxydase durch Tonerde, daß in der Restlösung fast kein Enzym mehr nachzuweisen war, fand sich im Adsorbat gewöhnlich genau die angewandte Enzymmenge wieder. Freilich ist die Probenahme der Adsorbate etwas weniger genau als die der Enzymlösungen, der Fehler kann hier auf ± 2 Proz. steigen. In einigen Fällen war aber das Adsorbat ein wenig, jedoch *deutlich* wirksamer als die ursprüngliche Lösung.

Ein Beispiel dafür liefert das zuletzt angeführte Präparat, das beim Fällen der Elution infolge von Zersetzung auf die Purpurogallinzahl 504 gesunken war. Die Lösung in 50 prozentigem Alkohol mit 386 P.E. gab von neuem ein Tonerdeadsorbat, das 414 P.E. enthielt und eine Elution mit 384 P.E.

In einem anderen Beispiel ergab die colorimetrische Bestimmung eines Tonerdeabsorbates aus der 1116 P.E. enthaltenden 50prozentig alkoholischen Lösung 1168 P.E. (104,5 Proz.).

Genauer ist der Vergleich der Elution aus einem Adsorbat mit der Ausgangslösung. Die aus dem öfters erwähnten (Nr. 3 der Tabelle 6) Präparat von anfangs 1120 P.E. stammende, aus Tonerde eluierte Lösung von 95,5 P.E. (P.Z. 770) lieferte bei wiederholter Adsorption und Elution 101,5 P.E., deren Reinheitsgrad der P.Z. 1210 entsprach. Eine andere, ebenfalls mit Aluminiumhydroxyd gereinigte Peroxydaselösung von 231 P.E. ergab bei nochmaliger Adsorption und Elution 241 P.E. Bei diesen im Sinne von Zunahmen der peroxydatischen Wirkung gedeuteten Differenzen ist zu berücksichtigen, daß der Prozeß der Adsorption und Elution nicht ganz ohne Verlust ausgeführt werden kann.

Digitized by Google

Zunahme der peroxydatischen Wirkung beim Eindampfen.

Die mit Wasser unter Einleiten von Kohlensäure gebildete Elution aus dem Tonerdeadsorbat der Peroxydase wurde stets in verdünntem Zustand (1 P.E. in 1—2,5 ccm) bestimmt und nochmals nach dem mit großer Vorsicht im Vakuum bei einer Destillationstemperatur von 10—15° ausgeführten Eindampfen (auf 1 P.E. in 0,1—0,5 ccm) oder nach dem Eindampfen und einigem Stehen. Dabei erfolgte manchmal Zuwachs an peroxydatischer Wirkung. Von den beobachteten Beispielen sollen drei besonders deutliche Fälle angeführt werden. Sie sind bei der Verarbeitung eines Rohproduktes aus Rübe vorgekommen. Das Ausgangsmaterial von 6,1 g, das 1982 P.E. enthielt und das durchschnittlich der P.Z. 302 entsprach, wurde in Dritteln verarbeitet. Aus dem Verlauf der Adsorptionen, der im Abschnitt „Peroxydasepräparate" genauer beschrieben wird, sollen hier die Beobachtungen der Zunahme in den Elutionen hervorgehoben werden, die wir auf Beseitigung eines Hemmungskörpers infolge fortschreitender Zersetzung zurückzuführen versuchen.

1. Nach häufiger Adsorption mit Tonerde und einmaliger mit Kaolin führte eine nochmalige Reinigung mit Aluminiumhydroxyd zu einer Elution, die in verdünntem Zustand 115,5 P.E. enthielt und schon einen hohen Reinheitsgrad besaß (P.Z. aus Trockengewicht bestimmt 3450). Nach dem Einengen auf 34 ccm und 40 Stunden langem Stehen ergab die colorimetrische Bestimmung einen Gehalt von **163,5** P.E., der dem Reinheitsgrad von P.Z. 4900 entsprechen würde. Diese unerwartete Steigerung bestätigte sich bei nochmaliger Analyse der in sehr verdünntem Zustand weitere 28 Stunden aufbewahrten Lösung (gef. 158 P.E.).

2. Der zweite Anteil wurde dreimal mit Tonerde, einmal mit Kaolin und wieder zweimal mit Tonerde gereinigt und zwar beim letzten Male, als die P.Z. 1865

Digitized by Google

erreicht war, mit großem Verlust. Die letzte Elution aus Tonerdeadsorbat wies nur 84 P.E. auf. Dieser Wert erhöhte sich beim Einengen, sofort bestimmt, auf **103** P.E. Beim Fällen und Wiederauflösen fanden sich aber nur noch 68,5 P.E. (P.Z. 2495).

3. Das letzte Drittel desselben Präparates wurde nach zahlreichen Adsorptionsvornahmen noch einmal mit Aluminiumhydroxyd adsorbiert und daraus mit einem Gehalt der verdünnten Lösung von 112 P.E. eluiert. Nach dem Eindampfen im Kolben von Jenaer Glas auf 40 ccm und Stehen über Nacht entsprach die peroxydatische Reaktion **138** P.E. und einem Reinheitsgrade von P.Z. 1380. Bei drei nachfolgenden Adsorptionen mit Tonerde und Elutionen ging der Gehalt an Enzym gleichmäßig und stark zurück, während die Purpurogallinzahl geringe Schwankungen zeigte (gef. P.Z. 1480, 1440, 1540).

Zunahme der peroxydatischen Wirkung bei der Isolierung.

In den beschriebenen Beispielen war es nicht möglich, die beim Konzentrieren der Elutionen erreichten Steigerungen für die Gewinnung von Präparaten hoher enzymatischer Reinheit auszunützen. Die mit Alkohol gewonnenen Fällungen waren nach kurzem Trocknen und Wiederauflösen immer enzymatisch schwächer als nach der Wirkung der Lösungen zu erwarten stand. Aber wir sind auch dem Fall begegnet, daß ein durch Fällen mit Alkohol isoliertes und kurz im Hochvakuum getrocknetes Präparat eine bedeutend höhere enzymatische Wirkung besaß als die zum Fällen angewandte Elution.

Der erste Versuch des voranstehenden Abschnittes, Elution mit 163,5 P.E. wurde fortgeführt. Eine weitere Adsorption mit Tonerde führte zu großem Verlust an Enzym. Die neue Elution enthielt nur noch 70,5 P.E. Nach Eindampfen und raschem Fällen mit Alkohol trock-

Digitized by Google

neten wir das Präparat kurze Zeit im Hochvakuum über Schwefelsäure. Beim Wiederauflösen ergab sich eine Zunahme von 23,5 Proz. auf 87 P.E.

Abtrennung von Zersetzungsprodukten.

Die schwierigste Aufgabe der Adsorptionsmethodik ist die Abtrennung zersetzten Enzyms von aktivem Enzym. „Es ist noch nicht sicher erkannt, wie weit die Adsorptionsmittel unserer Methoden zwischen den aktiven Enzymen einerseits, ihren Vorstufen und Zersetzungsprodukten andererseits zu wählen vermögen. Wahrscheinlich sind die in den Kolloideigenschaften dem Enzym nächstverwandten, durch das Fehlen der aktiven spezifischen Gruppe von ihm sich unterscheidenden Umwandlungsprodukte die hartnäckigsten Begleiter.“ [1])

Am Beispiel der Peroxydase, die so leicht Verlust an enzymatischer Wirkung erleidet, ist es öfters versucht worden, nachdem die Begleiter aus den Klassen der Eiweißstoffe und der Kohlehydrate ganz oder größtenteils beseitigt worden, das Enzym von seinen Zersetzungsprodukten zu trennen. Solche Präparate, die z. B. beim Aufbewahren gelitten haben, schienen geeignetes Ausgangsmaterial für diesen Versuch darzubieten. Dürfte man das Ergebnis, zu dem in solchen Fällen die Adsorptionsverfahren führen, einfach nach der erzielten Steigerung der enzymatischen Konzentration betrachten, so könnte man dem Versuche, zerstörtes Enzym abzutrennen, einigen Erfolg zuschreiben. Aber das Ergebnis erscheint in ganz anderem Lichte und wird sehr unsicher, wenn man die voranstehenden Beobachtungen berücksichtigt, welches auch ihre jetzige oder künftige Deutung sein mag. Räumt man die Möglichkeit ein, daß der Gewinn

[1]) R. Willstätter, J. Graser u. R. Kuhn, III. Abh. über Invertin. Zeitschr. f. physiol. Chem. 123, 1 (1922).

Digitized by Google

an peroxydatischer Wirkung auf beseitigter Hemmung beruht, so braucht die Beseitigung keine Abtrennung des Hemmungskörpers zu sein, sie kann (wie beim Stehen der Lösung) auch in seiner fortschreitenden Zerstörung bestehen.

Die folgenden Beispiele zeigen also nur die Möglichkeit, Peroxydase, die durch Zersetzung Verlust an enzymatischer Konzentration erlitten hat, nach dem Adsorptionsverfahren wieder auf einen höheren, z. B. den ursprünglichen Reinheitsgrad zu heben.

Beispiel mit einem frischen Präparat. Peroxydase aus Rübe, zweimal mit Tonerde gereinigt, hatte die P.Z. 868. Davon wurden nach neun Tagen 0,5 g, die 434 P.E. enthalten sollten, wieder gelöst (410 ccm 50 prozentiger Alkohol). Man fand nur 308 P.E., entsprechend P.Z. 614. Zunächst trennte man durch „Voradsorption" mit $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ der zur vollständigen Adsorption nötigen Menge Tonerde (0,12 g, Sorte A, SO_4-haltig) einen Teil ab, gemäß Bestimmung der Restlösung 22 Proz. des Enzyms. Dann reinigten wir die in der letzteren enthaltene Hauptmenge durch Adsorption mit derselben Tonerde (1,5 g) und eluierten mit 375 ccm kohlensäurehaltigem Wasser. Die Elution enthielt 218 P.E., das durch Einengen und vollständiges Fällen gewonnene Präparat nach dem Trocknen 194 P.E. Seine Purpurogallinzahl war 950, während das Gewicht des Präparates (0,204 g), bezogen auf die Wirkung der Elution, zu P.Z. 1070 führt. Die ursprüngliche enzymatische Konzentration ist also wieder erreicht oder übertroffen.

Beispiel mit einem alten Präparat. Mit Schwefelsäure, Quecksilberchlorid, endlich mit Tonerde gereinigte Peroxydase von P.Z. 1050 ergab nach 2 Jahren und einigen Monaten in frischer Lösung noch P.Z. 513. Von diesem Präparat lösten wir 0,120 g (66,6 P.E.) in 50 ccm Wasser und zentrifugierten am nächsten Tage von einer kleinen Menge unlöslicher Flocken ab, hauptsächlich Tonerde. Die auf 200 ccm verdünnte und mit dem gleichen Vo-

Digitized by Google

lumen Alkohol vermischte Lösung unterwarfen wir einer Voradsorption mit Aluminiumhydroxyd A (0,03 g), das 4,8 P.E. wegnahm, und der Gesamtadsorption (mit 0,5 g Al_2O_3). Die Elution enthielt 54,6 P.E. und lieferte beim Eindampfen und vollständigem Fällen 0,035 g trockenes Präparat (11 Proz. Asche enthaltend), für das sich P.Z. 1560 berechnet. Die Bestimmung beim Wiederauflösen ergab noch P.Z. 636, also 22 P.E.

IV. Peroxydasepräparate.

Reinigung der Peroxydase.

Die Reinigung der Peroxydase nach der Adsorptionsmethode fußt auf den Angaben der zweiten Abhandlung und dem ersten Abschnitt der vorliegenden. Zwei Beispiele sollen vollständig beschrieben werden. Im ersten wurde die Adsorption mit Tonerde oftmals, die mit Kaolin einmal angewandt. Die Kaolinadsorption war noch wie die mit Tonerde aus 50prozentigem Alkohol vorgenommen. Die Verbesserung, Adsorption mit Kaolin aus essigsaurer wäßriger Lösung, findet sich im zweiten Beispiel. In diesem sind vier Tonerde- und drei Kaolinadsorptionen zur Reinigung angewandt. Dazwischen lag die hier zum erstenmal in größerem Maßstab vorgenommene Fällung mit Tannin. Dieses Beispiel gibt den erreichten Stand der Methode wieder. Die Methoden sind verbessert, die Ergebnisse sind gleichmäßiger, sie sind aber nicht besser in bezug auf Ausbeute und Reinheitsgrad als im ersten Beispiel.

Erstes Beispiel (Tonerde und Kaolin).

Das Ausgangsmaterial, 2 g einige Monate altes Rohprodukt aus Rübe (604 P.E., P.Z. 302), und einige Eigentümlichkeiten seines Verhaltens sind schon im Abschnitt „Zunahme der peroxydatischen Wirkung beim Eindampfen“ erwähnt. Die wäßrige Lösung war trübe, sie

Digitized by Google

wurde in der Zentrifuge von Tonerdeflöckchen getrennt. Nach der Klärung zeigte sie deutlich die Erscheinung des Enzymzuwachses, der Peroxydasegehalt war auf 712 Einheiten gestiegen.

Erste Adsorption mit Tonerde. Die Peroxydaselösung in 365 ccm 50prozentigem Alkohol wurde mit Aluminiumhydroxyd A (SO_4-haltig) adsorbiert, indem wir die Suspension des Adsorbens unter kräftigem Schütteln in kleinen Anteilen eintrugen. Die braune Farbe hellte sich auf. Gegen Ende fügte man die der Tonerdesuspension gleiche Alkoholmenge hinzu. Die erforderliche Menge der Suspension betrug 70 ccm und entsprach 4,1 g Al_2O_3. Die vollständige Adsorption erkennt man an Proben, die in einer kleinen Zentrifuge geklärt werden. Wenn sie keine Farbe mehr zeigen, prüft man auf die letzten Anteile des Enzyms mit $^1/_2$ ccm der geklärten Lösung, verdünnt mit 2 ccm Wasser, durch Versetzen mit $^1/_4$ g Pyrogallol und 2—3 Tropfen 3prozentigem Hydroperoxyd. Enthält die Restlösung noch 1 Proz. Enzym, so setzt in einigen Sekunden tiefe Gelbfärbung ein, in ein paar Minuten Abscheidung von Purpurogallinkrystallen. Auch 0,1 Proz. vom angewandten Enzym ($^1/_{1000}$ P.E.) ist in der 0,5 ccm Probe noch scharf zu erkennen.

Die Mutterlauge wird in der Zentrifuge geklärt und vom Aluminiumhydroxyd dekantiert, das man am besten in den Zentrifugengläsern mit eiskaltem Wasser anrührt. Dann spülten wir die Suspension mit 400 ccm Wasser in eine weithalsige Flasche und leiteten Kohlensäure unter starkem Schütteln ein. Das Enzym wird sehr leicht und rasch, übrigens auch ohne Kohlensäure, aus dem Adsorbat freigelegt. Die durch Hartfilter abgesaugte Elution ist rötlich und heller braun als die Ausgangslösung, die Tonerde behält etwas hellbraune Farbe. Es ist auch zweckmäßig, die Hauptmenge der Tonerde mittels der Zentrifuge abzutrennen und die noch trübe Flüssigkeit durch eine Haut von Kieselgur auf Hartfiltern abzusaugen, was sehr rasch vonstatten geht.

Digitized by Google

Die Elution (450 ccm) enthielt 684 P.E., also eine über die Norm günstige Ausbeute (96 Proz. vom Ausgangsmaterial). Die Flüssigkeit wurde ebenso wie die Invertinlösungen nach Willstätter, Graser und Kuhn[1]) bei 10—15° Destillationstemperatur im Jenaer Glaskolben auf 170 ccm eingedampft.

Von dieser Lösung gaben 2,0 ccm bei 100° 9,519 mg Trockenrückstand. Daraus ergibt sich die P.Z. der eluierten Peroxydase = 845.

Zweite Tonerdeadsorption. Das Enzym wurde zum zweiten Male aus 50prozentigem Alkohol mit 2,35 g Al_2O_3 adsorbiert und wie im ersten Fall eluiert; Ausbeute 629 P.E. (92 Proz.). 2,0 ccm der auf 83 ccm eingeengten Elution gaben 11,914 mg Rückstand bei 100°. Dadurch wird die P.Z. der zweiten Elution bestimmt = 1270. Die Elution nahm beim Stehen etwas ab; nach 40 Stunden enthielt sie in den übrigen 81 ccm 578 Einheiten (ber. auf 83 ccm: 593 E.).

Adsorption mit Kaolin. Die Elution brachte man durch Verdünnen auf $^1/_2$ Liter und Vermischen mit dem gleichen Volumen Alkohol auf einem Gehalt von 0,05 Proz. an Trockengewicht und trug in kleinen Anteilen 22 g Kaolin ein, das mit Salzsäure und mit Ammoniak vorbehandelt war. Das Kaolin nahm die Peroxydase vollständig auf und ebenso vollständig hinterblieben in der Mutterlauge die für die Kohlehydratreaktionen verantwortlichen Begleitstoffe. Das abgesaugte, hellbräunlich graue Adsorbat verrührten wir mit 400 ccm Wasser und fügten so viel n-Ammoniak hinzu, daß die Lösung 0,1prozentig war. Die ammoniakalische Flüssigkeit färbte sich gelblich. Sie wurde sofort durch Hartfilter abgesaugt, nachgewaschen und sogleich mit verdünnter Essigsäure auf lackmusneutrale Reaktion eingestellt. Die Ausbeute in der Elution war hier und öfters bei noch

[1]) R. Willstätter, J. Graser und R. Kuhn, III. Abh. über Invertin, H. 123, 1 und zwar S. 30 [1922].

Digitized by Google

unreiner Peroxydase ungenügend. Da eine Probe des Kaolins noch kräftige peroxydatische Reaktion gab (bei quantitativer Bestimmung 99 P.E. im einmal eluierten Kaolin), wiederholten wir die Elution mit verdünntem Ammoniak. Die beiden Elutionen enthielten 214 + 120 P.E., zusammen 58 Proz. der für die Kaolinreinigung angewandten Enzymmenge. Für diesen Zustand ist die Purpurogallinzahl (gef. 960) wenig kennzeichnend, da stets eine beträchtliche Menge Kaolin peptisiert wird und das Trockengewicht der Elution erhöht. Man erkennt den Erfolg dieses Adsorptionsprozesses am besten nach einer weiteren Behandlung mit Tonerde.

Dritte Tonerdeadsorption. Die auf 95 ccm eingeengte Koalinelution (davon 93 ccm mit 328 P.E.) gab beim Adsorbieren mit 2,65 g Al_2O_3 und Eluieren mit kohlensäurehaltigem Wasser 275 ccm Peroxydaselösung mit 322 P.E. (Ausbeute 98 Proz.). Die Elution wurde geteilt; $^4/_5$ für die weitere Reinigung verwendet, $^1/_5$ gefällt. Zu diesem Zweck wurden die 55 ccm Flüssigkeit auf 7 ccm eingeengt und diese sowie der Alkohol mit Eis gekühlt. Beim Zumischen des Alkohols, etwa des doppelten Volumens, beobachtet man einen eigentümlichen Farbumschlag. Die Flüssigkeit wird opalisierend und grünlich und nach einigen Sekunden wieder ganz hellblutfarbig. Bei weiterem Zusatz des Alkohols, von dem das 4—5fache Volumen angewandt wird, scheidet sich die Peroxydase in Flöckchen aus. Tritt die Abscheidung nicht sofort ein, so wird die Fällung mit einer kleinen Menge alkoholischer Calciumchloridlösung hervorgerufen. Die Fällung sammelten wir an der Zentrifuge in zwei kleinen Gläsern, die nach einmaligem Waschen mit absolutem Alkohol rasch in den Exsiccator gebracht und mit der Hochvakuumpumpe evakuiert wurden. Die in feuchtem Zustand hellfleischfarbige Schicht trocknete in einer halben Stunde zu durchsichtigen braunen, hornartigen Splittern ein.

Das Gewicht der Fällung betrug 27,3 mg, ihre

Digitized by Google

Purpurogallinzahl 2140 (Präp. 1a). Es ist in solchen Fällen nicht ohne Wert, auch die enzymatische Wirkung der zum Fällen verwendeten Lösung auf das Gewicht der Fällung zu beziehen. Diese Berechnung ergab für das Präparat die Purpurogallinzahl 2260.

Vierte und fünfte Tonerdeadsorption. Die folgende Behandlung mit demselben Adsorbens nahm einen ganz anderen Verlauf: bedeutende Abnahme der meßbaren Peroxydase zugleich mit starkem Rückgang der enzymatischen Konzentration. Dies ist ein Fall, in dem die beginnende Zersetzung eines hochwertigen Präparates mit einem Hemmungseffekt verbunden zu sein scheint.

Angewandt wurden 220 ccm der vorigen Elution mit 258 P.E. (P. Z. über 2000). Aus dem wie sonst und mit derselben Tonerde bereiteten Adsorbat ließen sich 158,5 P.E. eluieren. Ein Hundertel (2,0 ccm) dieser Elution hinterließ bei 100° 1,216 mg Trockengewicht, woraus sich die P.Z. 1305 berechnet.

Eine nochmalige Ausführung der Tonerdeadsorption führte mit einem weiteren großen Verlust an enzymatischer Wirkung zu einer Peroxydaselösung von merkwürdigstem Verhalten (siehe oben „Zunahme der peroxydatischen Wirkung beim Eindampfen"). Die neue Elution entstand mit 265 ccm Wasser unter 10 Minuten langem Einleiten von Kohlensäure und weiterem, 50 Minuten dauerndem Schütteln.

Die Zahl der Peroxydaseeinheiten sank auf 115,5, aber noch unverhältnismäßig mehr ging das Trockengewicht zurück. Es betrug aus 5,0 ccm nur 0,630 mg. Daher berechnet sich für das gelöste Enzym die P.Z. **3450**.

In dieser Elution stieg, als sie auf 34 ccm eingedampft wurde und 40 Stunden im Eisschrank stand, der Peroxydasegehalt auf 169,5 Einheiten an. (Nach 28 Stunden mit der für die Analyse verdünnten Probe wiederholt: 158 P.E.). Aus der erhöhten enzymatischen Wirkung berechnet sich für die gelöste Substanz die

Digitized by Google

Purpurogallinzahl **4900**, der höchste Wert, den wir beobachten konnten. Leider ist der Versuch an diesem Punkte nicht abgebrochen, das Enzym nicht gefällt und direkt wieder bestimmt worden.

Sechste Tonerdeadsorption. Bei der nochmaligen Behandlung mit Aluminiumhydroxyd ging der günstige Wert verloren, obwohl sie sehr rasch ausgeführt wurde. Die peroxydatische Wirkung sank nämlich auf 43 Proz. der zuletzt gefundenen und 61 Proz. vom Wert der vorigen Elution vor dem Enzymzuwachs beim Einengen. Aber auch hier scheint, wie bei der vierten Behandlung mit Tonerde nicht nur Zersetzung, sondern Hemmung vorzuliegen. Denn das gefällte Präparat übte nach dem Wiederauflösen mehr peroxydatische Wirkung aus als die Lösung, aus der es gefällt worden (vgl. den Abschnitt „Zunahme bei der Isolierung").

Die konz. Peroxydaselösung von 163,5 Einheiten verdünnten wir mit Wasser auf 100 ccm und mit Alkohol auf das doppelte Volumen, adsorbierten das Enzym mit der 0,6 g Al_2O_3 entsprechenden Menge Tonerdehydrat und erhielten bei vollständigem Eluieren in 205 ccm 70,5 P.E. Die auf etwa 40 ccm eingeengte Lösung lieferte beim Fällen mit Alkohol unter Zusatz von 7 mg $CaCl_2$ das Analysenpräparat Ib. Leider liegt infolge eines Versehens das Gewicht (41,9 mg) nur für das unvollständig getrocknete Präparat vor. Die Purpurogallinzahl, die infolgedessen zu niedrig bestimmt wurde, betrug 2070.

Wiederholung des Beispiels. Mit den nämlichen Mengen desselben Präparates (P.Z. 302) wiederholten wir (zweimal) den beschriebenen Gang der Reinigung mit kleinen Abänderungen. Statt des sauer reagierenden diente nun vollkommen neutral reagierendes Aluminiumhydroxyd (Darst. A), was nicht günstiger war. Die enzymatische Konzentration stieg bei drei aufeinander folgenden Adsorptionen und Elutionen mit Tonerde nur langsam, während der Enzymverlust größer war als im beschrie-

Digitized by Google

benen Beispiel. I. Elution P.E. 526, P.Z, 767; II. Elution P.E. 421, P.Z. 1000; III. Elution P.E. 340, P.Z. 920. Dann folgte eine sehr rasch ausgeführte Reinigung mit Kaolin (eluiert 180 P.E.) und eine nochmalige mit Tonerde (eluiert wieder 180 P.E.). Von der auf 30,5 ccm eingeengten Elution gab 1,0 ccm 3,161 mg Trockengewicht bei 100°, woraus sich die P.Z. 1865 des gelösten Enzyms berechnet.

Bei einer fünften und letzten Behandlung mit Aluminiumhydroxyd war auch dieses zweite Präparat so empfindlich, daß der Peroxydasegehalt auf 84 Einheiten sank, die aber beim Einengen der Lösung wieder auf 103 anstiegen. Aus dieser Lösung fällten wir die Peroxydase mit Alkohol vollständig aus (Präp. II der Analysen).

Die Purpurogallinzahl der frisch gefällten Substanz, deren Menge 27,5 mg betrug, war sofort nach dem Wiederauflösen **2495**, während man nach der Wirkung der eingeengten Lösung und dem Gewicht der Fällung die P.Z. 3740 hätte erwarten sollen.

Zweites Beispiel (Kaolin, Tonerde und Tannin).

Die Reinigung durch aufeinanderfolgende Adsorption mit Kaolin und Aluminiumhydroxyd hatte den Erfolg, daß die enzymatische Konzentration der Peroxydase von gegen 500 auf 2000 stieg und daß das Enzym seine glucosidischen Beimischungen verlor. Von da an war der nochmalige Durchgang durch Tonerde, Kaolin und wieder Tonerde nutzlos für die enzymatische Konzentration. Die ohne Zweifel erzielte Steigerung der Reinheit war durch Zersetzung, die nachweislich ist, aufgehoben.

Mit einem Teil des Präparates schließt sich nun die Tanninfällung an und die Zerlegung des Tannates mit Kaolin, worauf die Elution aus dem letzteren nochmals mit Tonerde gereinigt wurde. Das Ergebnis ist

Digitized by Google

ein eisenarmes Präparat, dessen enzymatischer Reinheitsgrad etwas höher als 3000 (P.Z.) liegt.

Es ist folglich am besten, die Operationen mit Kaolin, Tonerde und Tannin aufeinanderfolgend vorzunehmen. An die Tanninreinigung muß sich aber noch die Überführung in Kaolin zur Abtrennung des Gerbstoffs und in Tonerde zur Beseitigung von etwas aus dem Kaolin stammender Mineralsubstanz anschließen.

Das Ausgangsmaterial (401 P.E.) bestand in 0,818 g Peroxydase aus Rübe von der P.Z. 490, einem Gemisch mehrerer einige Monate alter Präparate, die schon mit Tonerde gereinigt waren.

Adsorption durch Kaolin. Die Peroxydaselösung wurde auf 1 Liter verdünnt und mit Essigsäure auf $^{n}/_{50}$-Acidität gebracht. In die eiskalte Lösung trugen wir unter Rühren in kleinen Anteilen elektroosmotisch gereinigtes Kaolin ein, von dem 20 g für die vollständige Adsorption nötig waren (Adsorptionswert 20). Das Adsorbat saugte man rasch auf der Nutsche ab und trug es in 600 ccm Eiswasser ein. Durch langsames Zufügen von n-Ammoniak unter Schütteln brachte man die Konzentration auf 0,1 Proz. Ammoniak. Die entstandene gelbgefärbte Elution wurde vom Kaolin abgesaugt, und mit diesem, da es noch peroxydasehaltig war, die Elution wiederholt. Die vereinigten Elutionen, 1300 ccm, besaßen den vollen Peroxydasewert des Ausgangsmaterials, nämlich 397 P.E. Aber beim Einengen auf 175 ccm und Stehen über Nacht im Eisschrank sank der Enzymgehalt auf 335 P.E.

Diese konzentrierte Lösung zeigte nicht mehr die trübbraune Farbe des Ausgangsmaterials, sie war heller, schön rötlichbraun. Die Farbe ließ sich daher im Colorimeter nur schätzungsweise vergleichen, die gereinigte Lösung hatte von der Farbstärke der rohen etwa 70 Proz. Die noch schwach gelbliche Restlösung von der Adsorption wurde auf Kohlehydrat geprüft. Sie wirkte nicht unmittelbar reduzierend auf Fehlingsche Lösung, aber eine Probe des Abdampfrückstandes gab nach Erhitzen

Digitized by Google

mit verdünnter Schwefelsäure starke Reduktion von Fehlingscher Lösung.

Erste Adsorption durch Tonerde. Die Peroxydaselösung wurde auf das Volumen von 1 Liter und 50 Proz. Alkoholkonzentration gebracht und mit SO_4-haltigem Aluminiumhydroxyd (Darst. A) adsorbiert; erforderlich waren 3,2 g Al_2O_3. Die unter Einleiten von Kohlensäure gewonnene Elution (910 ccm) hatte die Wirkung von 302 Einheiten (90 Proz. Ausbeute) und gemäß ihrem Trockengewicht von 0,1555 g (2 ccm der anf 70,5 ccm eingeengten Elution gaben bei 100° 4,408 mg Trockensubstanz) die enzymatische Konzentration von P.Z. **1950.**

An diesem Punkte der Reinigung gab die Peroxydase bei der Prüfung mit 2 P.E. in konz. Lösung die Millonsche Reaktion und diejenige von Molisch gar nicht mehr, und die Ninhydrinprobe fiel ganz schwach aus.

Nach Einengen auf 70,5 ccm und Aufbewahren über Nacht im Eisschrank war die peroxydatische Wirkung auf 265 P.E. gesunken und es standen nach Wegnahme von Proben nur 251 P.E. zur Verfügung.

Wiederholte Adsorptionen. Nochmalige Reinigung mit Aluminiumhydroxyd (2,03 g Al_2O_3) lieferte eine Peroxydaselösung (239 P.E.) von fast unveränderter P.Z. (1910. 0,125 g Trockengewicht). Da sie beim Stehen an Wirksamkeit einbüßte (215 P.E.), waren für die wiederholte Behandlung mit Kaolin nach Entnahme von Proben nur noch 201 P.E. verfügbar. Es wurde versucht, mit einem Drittel der zur Adsorption nötigen Menge Kaolin durch Voradsorption aus spurenweise ammoniakalischer Lösung eine weitere Reinigung zu erzielen. Dann säuerten wir mit Essigsäure an und adsorbierten mit 9 g Kaolin fast die ganze Enzymmenge. Obwohl beim Eluieren ein mechanischer Verlust (schätzungsweise 10—15 Proz.) vorkam, wies die mit sehr verdünntem Ammoniak gewonnene Elution noch die volle enzymatische Wirkung (198 P.E.) der angewandten Lösung auf. Auch in diesem

Digitized by Google

Falle liegt sicher Zunahme von Peroxydasewirkung vor, wie sie im 1. Beispiel vorkam.

Der Gewinn ging aber dadurch verloren, daß die Peroxydase nunmehr sehr empfindlich war und bedeutende Wirkungsabnahme erlitt. Beim Einengen und Aufbewahren über Nacht erfolgte ein Rückgang auf 113,5 P.E.: nochmalige (dritte) Überführung in Tonerde und Elution lieferte nur noch 98 P.E. Die Lösung wurde nun geteilt; nach Einengen auf 48 ccm fällten wir 15 ccm mit Alkohol, während 29 ccm für die Fällung mit Tannin dienten.

Das gefällte Präparat (IIIa der Analysen) betrug 12,5 mg. Beim Wiederauflösen nach kurzem Trocknen entsprach es der P.Z. **1870**, während sich für die Lösung aus ihrer Wirkung und ihrem gesamten Trockengewicht (48 mg in 48 ccm, davon 40 mg fällbar) P.Z. 2004 ergibt. Aus der peroxydatischen Wirkung des gelösten (vor dem Einengen) und dem Gewicht des gefällten Enzyms würde sich die Purpurogallinzahl 2450 berechnen.

In diesem Zustand gab die Peroxydase weder Eiweiß- noch Pentose- oder andere Kohlehydratreaktionen, und auch die Reaktion mit Ninhydrin blieb aus.

Tanninfällung. Für die Fällung dienten 29 ccm Enzymlösung mit 59 P.E., die allerdings vor dem letzten Eindampfen bestimmt waren. Mit 1prozentiger Tanninlösung, die man in kleinen Anteilen zufügte, entstand ein Niederschlag von violettstichig hellbräunlichen Flocken. Proben der Lösung klärten wir in einer kleinen Zentrifuge, um auf noch gelöste Peroxydase zu prüfen. Nach Zusatz von 41,5 mg Tannin trennten wir die Fällung von der noch eisenhaltigen gelblichen Mutterlauge, die nach der quantitativen Bestimmung 1,33 P.E. enthielt. Beim Stehen setzte sie noch Flöckchen ab, dann war die Lösung frei von Enzym.

Zerlegung. Die Tanninfällung suspendierten wir sofort in 100 ccm Wasser und säuerten mit 2 ccm n-Essigsäure

Digitized by Google

an, um dann durch Zusatz von Alkohol, wovon 25 ccm erforderlich waren, vollständige Auflösung zu erzielen. Die Trennung mit Kaolin gelingt nur bei einer solchen ganz klaren Lösung. Die Lösung wurde noch verdünnt und aus ihr mit elektroosmotischem Kaolin (3 g) die Peroxydase entfernt, während das Tannin mit einer beträchtlichen Menge von Eisenverbindungen gelöst blieb. Das Adsorbat ließ sich in der üblichen Weise und zwar sehr glatt mit 0,1prozentigem Ammoniak ($^1/_4$ Liter) zerlegen. Das Kaolin entfärbte sich und behielt bei einmaligem Eluieren keine Peroxydase zurück. Die mit Essigsäure neutralisierte Elution enthielt (in 290 ccm) 53,6 P.E., die aber schon beim Stehen über Nacht im Kühlschrank auf 42 zurückgingen.

Da die aus Kaolin eluierten Enzymlösungen zu hohe Aschengehalte aufweisen, unterwarfen wir die Peroxydase einer letzten (vierten) Adsorption aus 50prozentigem Alkohol mit Aluminiumhydroxyd (erforderlich 0,59 g Al_2O_3). Die neue Elution enthielt in 225 ccm nur noch 28,2 P.E. Sie wurde eingeengt und (30 von 34 ccm) mit Alkohol (ohne $CaCl_2$) gefällt. In der Mutterlauge hinterblieb etwas Ammoniumsalz, das aus der Kaolinelution in die Tonerde und in die neue Elution mitgegangen war. Das gewonnene Präparat (IIIb), 8 mg, prüften wir auf seine peroxydatische Wirkung möglichst rasch, daher in noch etwas feuchtem Zustand, und korrigierten die Zahl auf Grund der quantitativen Trocknung. Nahezu so wie sich aus der Wirkung der Elution und dem Gewicht der Fällung die Purpurogallinzahl 3160 berechnen ließ, ergab das Präparat beim Wiederauflösen P.Z. **3070**.

Beschreibung.

Proben mit je 0,5 P.E. in 0,5 ccm bestätigten den negativen Ausfall der verschiedenen Reaktionen auf Eiweiß und Kohlehydrate.

Von Tannin wurde das Präparat in dichten Flocken

Digitized by Google

vollständig gefällt und es gab mit Jodjodkaliumlösung einen flockigen, braunen Niederschlag. Dagegen wurde es von Quecksilberchlorid nicht gefällt und gab mit Uranylacetat keine Trübung, mit Phosphorwolframsäure nur eine schwache.

Beim Erhitzen gibt die Substanz Kaffeeröstgeruch und verkohlt langsam, ohne erhebliche Mengen von Dämpfen zu entbinden. Sie ist sehr schwer verbrennlich. Pyrrolreaktion gibt sie nicht.

Die Peroxydase besitzt in Lösung schöne, aber nicht intensive hellrotbräunliche Farbe, die an gewisse aus den Blut- und Blattfarbstoffen gewonnene Porphyrine erinnert. Sie scheint uns besonders der Farbe von wenig Pyrroporphyrin in verdünnter Säure und auf Seide ähnlich zu sein, während Phylloporphyrin mehr grünlich tingiert. Die verdünnte, schwach rötliche Peroxydaselösung gibt auf Zusatz von Alkohol zuerst Farbumschlag in einen grünlichen, darauf wieder in einen rötlichen Ton.

Die eingetrockneten Fällungen von mehr oder weniger reiner Peroxydase sind hornähnlich, durchsichtig braun, als feines Pulver hellbraun.

Farbe und peroxydatische Wirkung.

Bei der Reinigung der Peroxydase wurde darauf geachtet, ob die Farbe der Enzymwirkung proportional ist. Es ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß es sich mit der Farbe ebenso verhält wie mit den Eisenverbindungen. Wie diese mit dem Enzym zäh vergesellschaftet sind, ohne in Wahrheit zu ihm zu gehören, könnte auch die Farbe nur eine Eigenschaft von Begleitstoffen sein. Aber die vorliegenden Beobachtungen machen es sehr wahrscheinlich, daß das Enzym selbst farbig ist. Wenn die Peroxydase auch noch nicht rein und in der höchsten erreichbaren Konzentration vorliegt, so bestehen die ihr noch anhaftenden

Digitized by Google

Beimischungen gewiß überwiegend aus Stoffen, die ihr sehr nahe stehen, nämlich vor allem aus Produkten ihrer Zersetzung.

Wird aus einer Peroxydaselösung ein Teil der Substanz durch Tierkohle adsorbiert, so verliert die Lösung in gleichem Maße Farbe und Wirkung. Aus der Lösung von 7,7 P.E. in 32 ccm nahmen wir mit Tierkohle die Hälfte der Peroxydaseeinheiten weg und fanden im Filtrat auch die halbe Farbstärke.

Die Beobachtung der Beziehungen zwischen der peroxydatischen Wirkung und der Farbe sind dadurch erschwert, daß die Enzymlösungen sehr veränderlich sind und daß auch die Zersetzungsprodukte farbig sind. Wenn Peroxydase durch Ansäuern[1]) oder Erwärmen zerstört wird oder wenn sie sich spontan zersetzt, so bleibt nämlich ihre Farbe bestehen. Beispielsweise waren die am Ende des zweiten Versuches der Reinigung erwähnten Peroxydaselösungen mit 54 P.E. (letzte Kaolinelution) und 28 P.E. (letzte Tonerdeelution) colorimetrisch äquivalent.

An dem zuletzt beschriebenen Beispiel versuchten wir den ganzen Weg der Reinigung colorimetrisch zu verfolgen. Der Vergleich war anfangs durch Beimischungen gestört, welche die Farbe trübten und veränderten. Wenn dann mittlere Reinheitsgrade erreicht waren (P.Z. ungefähr 2000), so änderte sich häufig, wie gezeigt wurde, der peroxydatische Wert der Lösungen schon bei der Operation des Einengens, die dem colorimetrischen Vergleich voranging.

Diese ersten Messungsversuche konnten daher nur

[1]) Das Bild der Zersetzung durch Säure, das in der I. Abhandlung (S. 54 und 61) gegeben wurde, gilt auch für reinere Peroxydase. Diese gibt bei Einwirkung von Säure eine auffallende Erscheinung auf Zusatz von Alkohol. Der entstehende Niederschlag ist farblos, die Farbe bleibt in der alkoholischen Mutterlauge.

Digitized by Google

wenig durchsichtige, komplizierte Resultate ergeben, aus denen vorläufig drei Erscheinungen hervortreten:

1. Die rohen Peroxydaselösungen verlieren beim Reinigen mehr an Farbe als an Enzym.

2. Bei der Abtrennung von Eisenverbindungen durch Tannin geht mehr Farbe als peroxydatische Wirkung verloren.

3. Die reinere Peroxydase verliert bei weiteren Reinigungsvornahmen mehr an Enzymwirkung als an Farbe.

Die beiden ersten Erfahrungen deuten auf Abtrennung von farbigen Verbindungen hin, die nicht oder schwächer peroxydatisch wirken; der dritte Satz beruht darauf, daß Enzymzersetzung ohne Farbverlust erfolgt.

Abtrennung der Kohlehydrate.

In der ersten Abhandlung über Peroxydase war es gelungen, durch Abtrennung eines mit Quecksilberchlorid fällbaren basischen Glucosids die Peroxydase bis zur Purpurogallinzahl 670 zu reinigen. Einige „vorläufige" Angaben über die Zusammensetzung der Präparate wurden mit den Worten[1]) eingeleitet: „Obwohl wir die Peroxydase nicht für rein halten und auch das mit Quecksilberchlorid abgetrennte Glucosid nicht als einheitlich ansehen, werden einige später zu verbessernde analytische Angaben mitgeteilt, mit dem Vorbehalt, daß sie nur für die Substanzen in dem beschriebenen unfertigen Zustand gelten sollen, in dem sie jetzt vorliegen."

Die Enzympräparate enthielten Pentose (36,3 Proz. in einem Präparat von P.Z. über 300, 30,5 Proz. in einem Präparat von P.Z. 430) und daneben noch einen anderen Zucker, anscheinend im ganzen zwei Zuckermoleküle. entsprechend einem Molekulargewicht von rund 500, „Diese Betrachtung gilt für das im Peroxydasepräparat

[1]) S. 56.

Digitized by Google

enthaltene Glucosid ohne Mineralbestandteile, also ohne Rücksicht auf die mit dem Glucosid vergesellschaftete Eisenverbindung."[1])

Zuckergehalt eines peroxydatischen Präparates war schon von einem früheren Autor angegeben worden. A. W. van der Haar[2]) gewann in seinen „Untersuchungen über Pflanzenperoxydase" aus den Blättern von Hedera helix ein Peroxydasepräparat, dessen enzymatischen Reinheitsgrad er im Sinne von A. Bach und R. Chodat[3]) mit der Angabe bestimmte: 100 mg gaben 107 mg Purpurogallin. Das ist freilich nur eine geringfügige enzymatische Wirksamkeit. Diese Substanz spaltete beim Erhitzen mit Säure reduzierenden Zucker ab und wurde von van der Haar als ein Glucoproteid angesprochen.

Die ersten Angaben von Willstätter und Stoll, die den erreichten Reinheitsgrad kennzeichneten, sind überholt. Denn die Anwendung der Adsorptionsmethode hat in dem oben beschriebenen Gang der Reinigung dazu geführt, daß die Peroxydase in zehnfacher enzymatischer Konzentration vorliegt, verglichen mit dem Präparat jener ersten Pentosebestimmung, und in fünffacher, verglichen mit dem besten Präparat von Willstätter und Stoll. Die Peroxydase, in dem Zustand, wie sie noch in der ersten Abhandlung vorlag, kann durch häufige Adsorption mit Aluminiumhydroxyd und Elution und noch viel leichter durch Adsorption mit Kaolin aus essigsaurer Lösung von der gesamten glucosidischen Substanz befreit werden. Diese ist also für die Beschreibung der Peroxydase nicht mehr von Interesse.

Nach dem Tonerdeverfahren wurden Präparate von der Purpurogallinzahl 700 bis 1100 gewonnen. Sie ent-

[1]) S. 58.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1327 (1910).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1342 (1904).

Digitized by Google

hielten noch Pentose, aber entsprechend dem höheren Reinheitsgrad in geringerer Menge als die Präparate von P.Z. 300 bis 400. Peroxydase von P.Z. 1050 wies nur noch 6 Proz. Pentose auf.

Pentosebestimmungen nach Tollens.

a) Präparat von P.Z. 860 aus Meerettich (II. Abh., S. 73).

0,1194 g Subst.: 0,0185 g Phloroglucid, nach der Tabelle von Kröber entsprechend 0,0241 g Pentose, d. i. 20 Proz. und, auf aschefreie Substanz umgerechnet, 22,3 Proz. Pentose.

b) Präp. von P.Z. 721 aus Meerrettich (viermal durch Tonerde gereinigt).

0,1583 g Subst.: 0,0176 g Phloroglucid, entsprechend 0,0232 g Pentose, d. i. 14,6 Proz. und für aschefreie Substanz 15,1 Proz. Pentose.

c) Präp. von P.Z. 1050 aus Meerrettisch (mit Schwefelsäure, dann Quecksilberchlorid, dann mit Tonerde gereinigt).

0,1688 g Subst.: 0,0051 g Phloroglucid, entsprechend 0,01047 g Pentose, d. i. 6,2 Proz. und, für aschefreie Substanz berechnet, 6,4 Proz. Pentose.

In einem anderen Beispiel gelang es allein nach dem Tonerdeverfahren, durch vier aufeinander folgende Adsorptionen und Elutionen, deren Reinigungseffekt jedesmal mit einer Voradsorption unterstützt wurde, ein Präparat von P.Z. 1335 darzustellen. In diesem Präparat war Pentose weder durch qualitative Prüfung (mit 15 bis 20 mg) noch nach der Methode der quantitativen Bestimmung nachzuweisen. Und beim Erwärmen mit Schwefelsäure und Prüfen mit Fehlingscher Lösung war keine Reduktion zu beobachten.

In allen Fällen, in denen sich die Behandlung mit Kaolin an vorangegangene wiederholte Reinigung mit Tonerde anschloß, blieb in der Restlösung der Kaolinadsorption alle glucosidische Substanz zurück. In einem so gereinigten Präparat war Pentose oder überhaupt Zucker nicht mehr nachzuweisen. Sogar die Anwendung des Kaolinverfahrens auf ein Ausgangsmaterial von nur mittlerem Reinheitsgrad, wie es im zweiten Beispiel des

Digitized by Google

Abschnittes „Peroxydasepräparate“ beschrieben wird, ergibt nach einmaliger Adsorption aus verdünnter essigsaurer Lösung die vollständige Abtrennung der kohlehydrathaltigen Begleitstoffe.

Lösliche und unlösliche Peroxydase. In der zweiten Abhandlung (S. 51) sind Beobachtungen angeführt worden, nach denen ein Teil der Peroxydase aus den Zellen der Pflanzenwurzel leicht hinausdiffundiert, ein anderer sehr schwer oder gar nicht. Einer von den Versuchen, die Erscheinung zu erklären, knüpft an die Voraussetzung an, die Peroxydase enthalte Kohlehydratgruppen, von deren Molekülgröße das Lösungsverhalten abhängen könnte. Die Grundlage für diese Erklärung ist weggefallen. Eingehendere Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse der pflanzlichen Peroxydase, über die eine folgende Abhandlung berichten soll, haben zu einer ähnlichen Auffassung geführt wie sie R. Willstätter und F. Racke für die Auflösung des Hefeinvertins entwickelt haben. Es ist wahrscheinlich, daß ein Teil der Peroxydase im Zellsaft gelöst ist und leicht aus der Zelle austritt und daß ein anderer Teil des Enzyms dem Protoplasmakörper angehört und erst durch vollständige Zerstörung der Zellstruktur freigelegt werden kann.

Es ist uns gelungen, die gesamte Menge der Peroxydase aus Meerrettich oder Rübe, ebenso wie aus Keimlingen, mit verdünntem Natriumbicarbonat herauszulösen.

Zur Frage des Eisengehalts.

In der ersten Abhandlung hat die Analyse dreier Peroxydasepräparate von P.Z. 300, 430 und 670 Eisengehalte ergeben von 0,17, 0,34 und 0,46 Proz. „Das Eisen hat also bei allen Reinigungsprozessen die Peroxydase begleitet, so daß in diesem Beispiel Eisengehalt und enzymatische Wirksamkeit ungefähr parallel steigen“... „Es kann dennoch erst in der Fortsetzung

Digitized by Google

dieser Arbeit entschieden werden, ob das Eisen ein integrierender Bestandteil der Peroxydase ist."

Die Annahme des Eisengehaltes pflanzlicher Peroxydase wird auch in den Untersuchungen von G. Gola[1]) „Über Vorkommen von hämatoiden Eisenverbindungen in den Pflanzen" vertreten, deren Ergebnis das Referat im Chem. Zentralblatt in den Sätzen zusammenfaßt: „Die Verteilung des Eisens in den untersuchten Pflanzenteilen deckt sich mit der der Peroxydase. Der Träger der Peroxydasereaktionen scheinen also die in den Zellmembranen vorhandenen Eisenverbindungen zu sein."

Die durch Tonerdeadsorption gereinigten Enzympräparate waren sämtlich viel ärmer an Eisen als die älteren nur mit Quecksilberchlorid gereinigten, sie schienen aber eine annähernde Proportionalität von enzymatischer Wirksamkeit und Eisengehalt zu bestätigen. Die Eisenverbindungen sind mit dem Enzym hartnäckig vergesellschaftet und sie reichern sich im Gange der Adsorptionen noch mehr an als die Peroxydase. In einem Beispiel der Reinigung von Peroxydase aus Meerrettich durch wiederholte Adsorption mit Tonerde stieg ein Präparat von der P.Z. 643 mit 0,041 Proz. Fe zu etwa der doppelten P.Z. 1335 mit 0,11 Proz. Fe an.

Peroxydase aus Meerrettich wurde nach einer Reinigung mit Tonerde durch Fällung mit Alkohol in zwei Fraktionen zerlegt: a) P.Z. 643; b) P.Z. 1060. Die Fraktion b vereinigten wir mit einem anderen durch Tonerdeadsorption gewonnenen Präparat von P.Z. 1000, um die Reinigung durch Wegnahme von Beimischungen mit wenig Tonerde und durch Adsorption der Hauptmenge fortzusetzen. Dabei erreichte die Peroxydase P.Z. 1210 und bei der Wiederholung des Verfahrens P.Z. 1335.

[1]) Atti R. Accad. dei Lincei [5] **24**, I. 1239 (1915); **24**, II, 289 (1915); hauptsächlich **28**, II, 393 (1919). Diese Abhandlungen waren uns nicht im Original zugänglich. Referate Chem. Zentralblatt 1916, I, 1249 und 1922, I, 414.

Digitized by Google

Peroxydase von P.Z. 643. 64,03 mg Subst.: 0,51 mg Asche (0,8 Proz.); diese enthielt 0,0262 mg Fe = 0,041 Proz.

Peroxydase von P.Z. 1060. 50,83 mg Subst.: 5,97 mg Asche (11,8 Proz.); diese enthielt 0,0399 mg Fe = 0,079 Proz.

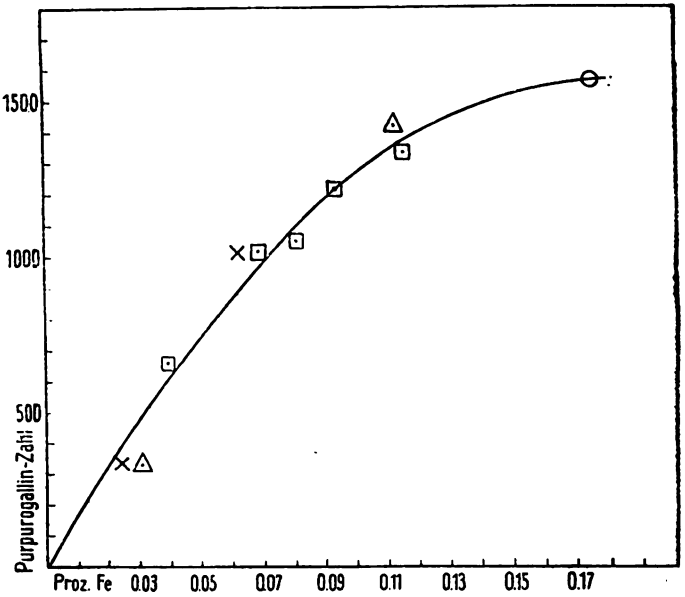
Peroxydase von P.Z. 1000. 34,62 mg Subst.: 0,31 mg Asche (0,9 Proz.); diese enthielt 0,0244 mg Fe = 0,070 Proz.

Peroxydase von P.Z. 1210. 26,49 mg Subst.: 0,65 mg Asche (2,5 Proz.); diese enthielt 0,0245 mg Fe = 0,093 Proz.

Peroxydose von P.Z. 1335. 12,92 mg Subst.: 0,34 mg Asche (2,6 Proz.); diese enthielt 0,0146 mg Fe = 0,113 Proz.

Dieselbe. 18,17 mg Subst.: 0,48 mg Asche (2,6 Proz.; diese enthielt 0,0209 mg Fe = 0,115 Proz.

Enzymatische Wirkung und Eisengehalt von Peroxydasepräparaten.



⊙ Ein Beispiel der Reinigung von Peroxydase aus Meerrettich.

⊡ Ein anderes Präparat aus Meerrettich.

△ Ein Beispiel der Reinigung von Peroxydase aus Rübe.

× Ein zweites Beispiel der Reinigung von Peroxydase aus Rübe.

Die Figur zeigt, wie sich die Werte der angeführten 5 Proben und weiterhin ein anderes nach der Adsorp-

Digitized by Google

tionsmethode auf P.Z. 1560 gebrachtes Präparat aus Meerrettich mit 0,175 Proz. Fe in eine Kurve einfügen.

Peroxydase von P.Z. 1560. 16,30 mg Subst.: 1,8 mg Asche (11,0 Proz.); diese enthielt 0,0281 mg Fe = 0,175 Proz.

Auf die nämliche Kurve fallen auch die Werte, die sich bei zwei Beispielen der Reinigung von Peroxydase aus Rübe ergeben haben, aber durchaus nicht die Werte von allen Beispielen.

1. Versuch. Viermalige Reinigung mit Tonerde.

Peroxydase von P.Z. 361. 40,328 mg Subst.: 26,268 mg Asche (65,2 Proz.); diese enthielt 0,0093 mg Fe = 0,023 Proz.

Peroxydase von P.Z. 1000. 16,475 mg Subst.: 0,0110 mg Fe = 0,067 Proz.

2. Versuch. Reinigung mit Kaolin (ads. aus 50 prozentigem Alkohol) und mit Tonerde.

Peroxydase von P.Z. 340. 34,155 mg Subst.: 11,819 mg Asche (34,7 Proz.); diese enthielt 0,0083 mg Fe = 0,024 Proz.

Peroxydase von P.Z. 1420. 27,614 mg Subst.: 1,791 mg Asche (1,7 Proz.); diese enthielt 0,0317 mg Fe = 0,111 Proz.

Die Analyse der reinsten Peroxydasepräparate bestätigte indessen die Beziehung nicht, die zwischen Eisengehalt und enzymatischer Wirkung zu bestehen schien. Die Präparate von P.Z. 2000 und darüber hinaus, die wir der Kaolinadsorption aus verdünnter wäßriger Lösung verdanken, sind verhältnismäßig arm an Eisen.

Präp. Ia von P.Z. 2140. 10,822 mg Subst.: 0,785 mg Asche (7,3 Proz.); diese enthielt 0,0127 mg Fe = 0,117 Proz.

Präp. Ib von P.Z. 2070 (aus 4900) 18,523 mg Subst.: 1,513 mg Asche (8,1 Proz.); diese enthielt 0.0270 mg Fe = 0,145 Proz.

Präp. II von P.Z. 2495 11,552 mg Subst.: 0,415 mg Asche (3,6 Proz); diese enthielt 0,0112 mg Fe = 0,097 mg Proz.

Präp. IIIa von P.Z. 2000. 5,945 mg Subst.: 0,264 mg Asche (4,4 Proz.); diese enthielt 0,0067 mg Fe = 0,11 Proz.

Entscheidend für die Frage des Eisengehaltes ist das im Abschnitt „Reinigung der Peroxydase" beim

Digitized by Google

zweiten Beispiel beschriebene Verfahren der Tanninfällung. Der Eisengehalt ist dabei so stark gesunken, daß keine Beziehung mehr zwischen ihm und der enzymatischen Wirkung angenommen werden kann.

Schon aus einem der ersten Versuche mit Tannin (vgl. Abschnitt „Fällung durch Tannin") ging ein Präparat von der P.Z. 1500 hervor, das nur 0,04 Proz. Eisen enthielt.

38,197 mg Subst: 2,929 mg Asche (7,7 Proz.); diese enthielt 0,0148 mg Fe = 0,04 Proz.

Dann ist bei der Darstellung des Peroxydasepräparates IIIb die Abtrennung des Eisens geprüft worden.

Die angewandte Peroxydase IIIa (P.Z. etwa 2000) enthielt 0,11 Proz. Fe, die mit Tannin gereinigte (P.Z. 3070) nur 0,064 Proz. Fe.

(Präp. IIIb von P.Z. 3070. 2,342 mg Subst.: 0,170 mg Asche (7,3 Proz.); diese enthielt 0,0015 mg Fe = 0,064 Proz.

Die angewandte Peroxydase IIIa enthielt daher 0,0274 mg Fe und in 100 P.E. 0,0459 mg Fe.

Die gewonnene Peroxydase IIIb enthielt 0,0052 mg Fe und in 100 P.E. 0,0205 mg Fe.

Die Mutterlauge der Tanninfällung enthielt 0,0083 mg Fe.

Ferner enthielt die Mutterlauge von der Zerlegung der Tanninfällung Eisen, aber die Zahl wird durch die angewandten großen Mengen von Adsorbens und Reagenzien unsicher gemacht. Auch die Mutterlauge von der letzten Fällung der Peroxydase mit Alkohol enthielt Eisen.

Bemerkung zur Bestimmung des Eisens. Die Eisenbestimmung wurde colorimetrisch nach der Rhodanidmethode[1]) ausgeführt, die mit dem Colorimeter von Duboscq Hundertel Milligramme mit Fehlern von wenigen Prozenten (etwa ± 2 Proz.) zu bestimmen erlaubt. Bei

[1]) R. Willstätter, Ber. d. d. chem. Ges. 53, 1152 (1920).

Digitized by Google

den hochwertigen, eisenarmen Präparaten, von denen nur geringe Mengen für die Analyse verfügbar waren, sollten aber nur einige Tausendstel Milligramme bestimmt werden. Die Rhodanidbestimmung läßt sich auch dafür und für noch kleinere Mengen von Eisen brauchbar gestalten und der Bestimmungsfehler beträgt weniger als ± 10 Proz. Wir verwenden eine Anzahl zylinderförmige Reagiergläser von gleicher Weite aus derselben Glassorte, 10 ccm enthaltend. In diese werden die Eisenmengen eingefüllt, zwischen welchen nach einer Vorprobe die zu bestimmende Menge liegt, z. B. 0,0016, 0,0017, 0,0018 mg usw. Die Proben versetzt man mit je 0,5 ccm möglichst eisenfreier destillierter Salzsäure; genau dieselbe Menge dient bei einer so geringen Eisenmenge für die Auflösung der Asche. Die zu untersuchende Lösung und die Vergleichsproben werden mit 40 prozentigem Rhodanammon zu gleicher Höhe aufgefüllt und sofort auf einer weißen Porzellanplatte verglichen.

Vorläufige Angaben über die Zusammensetzung.

Um mit unseren unvollkommenen Methoden ein Enzym zu isolieren, geht man einen weiten Weg mit vielen Haltepunkten. Wenn für die bemerkenswerten Stufen der Reinigung analytische Angaben angeführt werden, so sind sie von einigem Wert zu Vergleichszwecken und sie geben auch gewisse Fingerzeige für die Fortsetzung der präparativen Untersuchung. Die Analysen werden wieder mit dem Vorbehalt angeführt, daß es sich nicht um endgültige Angaben, um Konstanten, handelt, sondern um Werte, welche den erreichten Reinheitsgrad kennzeichnen sollen. Dies sollte auch die referierende Literatur besser beachten und sie sollte es vermeiden, durch Weglassen der von den Autoren ausgesprochenen Einschränkungen und Vorbehalte den analytischen Angaben einen unerwünschten, zu weit gehenden Anspruch beizulegen.

Die Unterschiede in der Zusammensetzung verschiedener Präparate *eines* Enzyms sind noch größer als die

Digitized by Google

Unterschiede zwischen manchen Präparaten verschiedener Enzyme.

Die Peroxydase enthält Phosphor nur als Verunreinigung.

a) Peroxydase von P.Z. 1260 aus Rübe.
6,238 mg gaben 2,39 mg Ammonphosphormolybdat.
P = 0,56 ± 0,05 Proz.

b) Peroxydase von P.Z. 1560 aus Meerrettich.
P weniger als 0,25 Proz.

c) Peroxydase von P.Z. 2000 (Präp. IIIa).

2,000 mg gaben, mit Soda-Salpeter geschmolzen, nephelometrisch nach H. Kleinmann[1]) 0,00053 mg P.

P = 0,027 Proz.

Diese Phosphorbestimmungen und alle folgenden Mikroelementaranalysen hat Herr Richard Kuhn freundlichst ausgeführt und wir sind ihm dafür zu Danke verpflichtet.

Die Stickstoffzahlen sind stark differierend, auffallend der Unterschied nach der Reinigung mit Tannin.

a) Präp. von P.Z. 1335.

0,1343 g Subst.: 0,2243 g CO_2, 0,0804 g H_2O und 0,0035 g Asche (2,6 Proz.) — 5,237 mg Subst.: 0,461 ccm trocknen Stickstoff bei 756 mm und 16,1° (Mikro-Dumas).

b) Präp. Ia von P.Z. 2000.

5,120 mg Subst.: 8,54 mg CO_2, 3,14 mg H_2O und 0,376 mg Asche (7.34 Proz.) — 4,517 mg Subst.: 0,465 ccm trocknen Stickstoff bei 715 mm und 23,0°.

c) Präp. Ib von P.Z. 2070 (aus 4900).

5,769 mg Subst.: 9,53 mg CO_2, 3,68 mg H_2O und 0,508 mg Asche (8,81 Proz.). — 2,313 mg Subst.: 0,235 ccm trocknen Stickstoff bei 701,5 mm und 24,0°.

d) Präp. IIIa von P.Z. 2000.

5,945 mg Subst.: 9,74 mg CO_2, 4,04 mg H_2O und 0,264 mg Asche (4,43 Proz.). — 2,056 mg Subst.: 0,241 ccm trocknen Stickstoff bei 723 mm und 20,5°.

[1]) Biochem. Zeitschr. 99, 19, 45, 95, 115, 150 (1919).

Digitized by Google

e) Präp. IIIb von P.Z. 3070.

2,342 mg Subst.: 3,66 mg CO_2, 1,67 mg H_2O und 0,170 mg Asche (7,26 Proz.) — 2,054 mg Subst.: 0,162 ccm trocknen Stickstoff bei 721,5 mm und 21,0°.

Neben die Ergebnisse der Analysen stellen wir in der folgenden Tabelle die für aschefreie Substanzen berechneten Werte.

Präp.	P.Z.	Analysen der aschehaltigen Substanz			Berechnet für aschefreie Substanz		
		C	H	N	C	H	N
a)	1335	45,56	6,7	10,34	47,04	6,9	10,62
b) Ia	2000	45,50	6,86	10,93	49,10	7,41	11,80
c) Ib	2070	45,06	7,14	10,78	49,41	7,83	11,82
d) IIIa	2000	44,69	7,61	12,97	46,78	7,96	13,57
e) IIIb	3070	42,63	7,98	8,69	45,97	8,60	9,37

(Geschlossen am 11. Januar 1923.)

Digitized by Google

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google